

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIS OTÁVIO MIRANDA PEIXOTO

ANÁLISE DA RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS SOCIOECONÔMICOS E A  
POLUIÇÃO EM RIOS URBANOS: ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO ATUBA

CURITIBA

2020

LUIS OTÁVIO MIRANDA PEIXOTO

ANÁLISE DA RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS SOCIOECONÔMICOS E A  
POLUIÇÃO EM RIOS URBANOS: ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO ATUBA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alinne Mizukawa

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- P378a      Peixoto, Luis Otávio Miranda  
              Análise da relação entre parâmetros socioeconômicos e a poluição  
              em rios urbanos: estudo de caso da bacia do Rio Atuba [recurso  
              eletrônico] / Luis Otávio Miranda Peixoto – Curitiba, 2020.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
              Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.  
              Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo  
              Coorientadora: Profa. Dra. Alinne Mizukawa
1. Água - qualidade 2. Bacias hidrográficas - Urbanização. I.  
              Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Júlio César Rodrigues de.  
              III. Mizukawa, Alinne. IV. Título.

CDD: 551.48

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUIS OTÁVIO MIRANDA PEIXOTO**, intitulada: **ANÁLISE DA RELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS SOCIECONÔMICOS E A POLUIÇÃO EM RIOS URBANOS: ESTUDO DE CASO DA BACIA DO RIO ATUBA**, sob orientação do Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

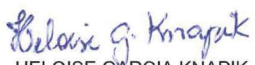
Curitiba, 18 de Fevereiro de 2020.



JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO  
Presidente da Banca Examinadora



MAURÍCI LUZIA CHARNEVSKI DEL MONEGO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)



HELOISE GARCIA KNAPIK  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



ALINNE MIZUKAWA  
Coorientador - Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ)



CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer especialmente às três pessoas que, por meio do amor, carinho, amizade, apoio e paciência providos, tornaram esta dissertação possível: Dona Alzira, Seu Heron e Bruna.

Aos meus irmãos, João e Duca, por sempre estarem ao meu lado, comemorando cada vitória. Aos meus sobrinhos, Ricardo e Francisco, por tudo que têm me ensinado.

Aos amigos que a vida me trouxe - especialmente, Bicalho, Lucca, Gabriel e Frida - que, por meio de muitas risadas e conversas, conseguimos superar os problemas.

Aos amigos que o mestrado me trouxe - especialmente a Elaine, Ricardo, Vinicius e Carolzinha - que, por meio de várias conversas, risadas, *insights*, noites em claro e epifanias fomos nos ajudando, a cada etapa deste trajeto.

Aos meus amigos e orientadores, Dr. Julio Azevedo e Dra. Alinne Mizukawa, pelos conhecimentos e sabedoria passados, pela disponibilidade, empenho, ajuda e atenção, por me fornecerem todo o apoio possível e, especialmente, por acreditarem em mim. Assim como às pessoas do LEAQUA - Bárbara, Luana e Mônica - sem as quais, nenhuma experiência teria sido realizada.

À coordenação, além de todos os professores, do PPGERHA pelo apoio prestado, em especial aos professores doutores Cristóvão Fernandes, Heloíse Knapik, Eloy Kaviski e Maurici Del Monego (UTFPR).

À CAPES pela bolsa fornecida, sem a qual a sequência na formação não seria possível. Assim como o CNPq pelo auxílio financeiro (projetos n. 302736/2016-6 e 407157/2018-2)

A todos os alunos e alunas que tive na ONG Em Ação, por tudo que me ensinaram durante estes 5 anos de docência.

Além de todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a minha formação e pesquisa.

Meu sincero 'muito obrigado'.

*"Choveu durante quatro anos,  
onze meses e quatro dias."  
(Gabriel García Márquez, 1967)*

## RESUMO

O lançamento contínuo de esgotos (tratados ou não), assim como a introdução de poluentes fruto do escoamento superficial em áreas urbanas são efeitos adversos causados pela concentração populacional elevada nas bacias hidrográficas de rios urbanos. A fim de determinar o impacto real da população residente em uma bacia urbana com a poluição no seu curso d'água, 20 amostras (sendo 8 para a análise de contaminantes emergentes) foram coletadas ao longo do curso do rio Atuba (um dos principais rios da Região metropolitana de Curitiba, capital do estado do Paraná). Áreas de influência hidrológica foram definidas para cada um dos pontos amostrais, determinando assim a fração da população de influência da bacia sobre cada um dos pontos amostrados, assim como a renda média desta (em salários mínimos) e a quantidade de habitantes em zonas de ocupação irregular. As correlações encontradas entre a população total, assim como a população em zonas irregulares, com indicadores de poluição, como o nitrogênio amoniacal, ortofosfato e, principalmente, a cafeína foram altas. Os valores mínimo e máximo de correlação entre contaminantes e parâmetros socioeconômicos se deu com a população em regiões irregulares,  $r = 0,657$  com o ortofosfato e  $r = 0,916$  com a cafeína, não foram encontradas correlações expressivas com os demais contaminantes emergentes. Como a cafeína é um traçador químico do lançamento de esgotos não tratados este resultado indica que há uma alta influência antrópica na região e esta está correlacionada fortemente com a poluição presente no rio. Ainda, para compreender o comportamento da geoestatística (krigagem ordinária) na representação da poluição em rios urbanos (realizando a re-linearização dos dados da superfície interpolada), estudaram-se 25 modelos que contaram com pontos de entrada diferentes, para otimizar a representação contínua dos nutrientes (e cafeína) ao longo do rio. Destes modelos, houve uma melhora significativa na representação da realidade do rio quando usado um passo demográfico (50, 80 ou 100 mil habitantes totais ou mil ou dois mil habitantes em zonas de ocupação irregular como diferença entre cada um dos pontos utilizados). Todos os resultados observados apontaram para a necessidade de compreensão da situação socioeconômica de uma bacia para um melhor monitoramento holístico de corpos hídricos urbanos.

**Palavras-chaves:** Qualidade da água. Correlações. Krigagem ordinária.

## ABSTRACT

The continuous discharge of treated, or untreated, sewages along pollutants introduction through the surface runoff on urban areas are some of the deleterious effects caused by human gatherings (and its consequent high demographic density) to the watersheds of urban rivers. To determine the real impact of one river's population on its water quality, 20 samples were analyzed, on twenty different sites across the entirety of the course of the Atuba river (one of the most important rivers of the Metropolitan Region of Curitiba). Areas of hydrological influences were determined for each site, making it possible to assess the population influencing each of the 20 sampling sites, allowing for the correlation analysis to be performed among socioeconomical data, such as total population, average income and population inhabiting zones of irregular housing to parameters that define the water quality. The correlation found between the population living in sub-par housing showed a high correlation to ammoniacal nitrogen, orthophosphate (minimal correlation of this study,  $r = 0,657$ ) and caffeine (maximum correlation,  $r = 0,916$ ) concentrations. As caffeine is a chemical tracer for the anthropic influence over waterbodies, it is possible to affirm that there is a great correlation between the population inhabiting a river's watershed and its incoming pollution. Also, to better understand the behavior of the geostatistical tool, ordinary kriging, in representing the continuous state of a river (relinearization of the interpolated surface), 25 different sampling methods were performed and analyzed, and, there was a significant improvement in performance when a demographic pace was applied (50, 80 or 100 thousand people or 1 or 2 thousand people inhabiting irregular housing zones for each sampling site). All the results pointed to the great need of better understanding the socioeconomical situation for a better holistic monitoring for urban water resources.

**Key words:** Water Quality. Socioeconomical Correlations. Ordinary Kriging.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	Exemplo de um semivariograma experimental limitado	19
FIGURA 2	Exemplo de um semivariograma experimental não-limitado com efeito de nugget . . . . .	20
FIGURA 3	Exemplo de um semivariograma experimental aleatório (efeito nugget puro) . . . . .	21
FIGURA 4	Localização da bacia do rio Atuba . . . . .	34
FIGURA 5	Hidrologia e divisão municipal da bacia do rio Atuba .	35
FIGURA 6	Localização dos pontos de coleta . . . . .	36
FIGURA 7	Área de influência acumulada ao longo do curso do rio Atuba . . . . .	37
FIGURA 8	Evolução da população dos municípios que compõem a bacia do rio Atuba . . . . .	39
FIGURA 9	Distribuição da densidade populacional na bacia do rio Atuba . . . . .	41
FIGURA 10	Densidade demográfica de cada uma das áreas de influência do rio Atuba . . . . .	43
FIGURA 11	Evolução da população dos municípios que compõem a bacia do rio Atuba . . . . .	43
FIGURA 12	Distribuição da renda média da bacia do rio Atuba . .	44
FIGURA 13	Renda média domiciliar ao longo do curso do rio Atuba	45
FIGURA 14	Renda média normalizada ao longo da bacia do rio Atuba	46
FIGURA 15	Distribuição da população com renda inferior à 1/8 do salário mínimo na bacia do rio Atuba . . . . .	47
FIGURA 16	Distribuição das áreas de ocupação irregular na bacia do rio Atuba . . . . .	49
FIGURA 17	Distribuição das áreas susceptíveis à inundações na bacia do rio Atuba . . . . .	51
FIGURA 18	Exemplo do produto inicial de análises de krigagem ordinária pelo <i>Qgis</i> . . . . .	56
FIGURA 19	Método para geração dos cenários estudados . . . . .	60
FIGURA 20	Parâmetros físicos e químicos no rio Atuba . . . . .	62
FIGURA 21	Concentração dos nutrientes no rio Atuba . . . . .	64
FIGURA 22	Concentração dos contaminantes emergentes no rio Atuba . . . . .	68
FIGURA 23	Correlação entre o nitrogênio amoniacal e o ortofosfato	75



FIGURA 24	Correlação entre o nitrogênio amoniacal e a cafeína .	76
FIGURA 25	Correlação entre cafeína e o ortofosfato . . . . .	76
FIGURA 26	Correlação entre a cafeína e o carbono orgânico dissolvido . . . . .	76
FIGURA 27	Correlação entre o carbono orgânico dissolvido e o total de sólidos dissolvidos . . . . .	77
FIGURA 28	Correlação entre a área de ocupação irregular e o nitrogênio amoniacal . . . . .	78
FIGURA 29	Correlação entre a população e o nitrogênio amoniacal	78
FIGURA 30	Correlação entre a população e o ortofosfato . . . . .	79
FIGURA 31	Correlação entre a área de ocupação irregular e o ortofosfato . . . . .	79
FIGURA 32	Correlação entre a população e a cafeína . . . . .	79
FIGURA 33	Correlação entre a área de ocupação irregular e a cafeína . . . . .	80
FIGURA 34	Distribuições geoestatísticas para o Cenário T . . . . .	81
FIGURA 35	Distribuições geoestatísticas para o Cenário T1 . . . . .	82
FIGURA 36	Distribuições geoestatísticas de Nitrogênio Amoniacal - Cenários A-F . . . . .	85
FIGURA 37	Distribuições geoestatísticas de Nitrato - Cenários A-F	86
FIGURA 38	Distribuições geoestatísticas de Nitrito - Cenários A-F	87
FIGURA 39	Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários A-F . . . . .	87
FIGURA 40	Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários A-F . . . . .	88
FIGURA 41	Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários G-J . . . . .	90
FIGURA 42	Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários G-J	91
FIGURA 43	Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários G-J .	92
FIGURA 44	Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários G-J . . . . .	93
FIGURA 45	Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários G-J . . . . .	94
FIGURA 46	Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários K, L e M . . . . .	96
FIGURA 47	Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários K, L e M . . . . .	97
FIGURA 48	Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários K, L e M . . . . .	98

FIGURA 49	Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários K, L e M . . . . .	99
FIGURA 50	Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários K, L e M . . . . .	100
FIGURA 51	Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários N, O e P . . . . .	102
FIGURA 52	Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários N, O e P . . . . .	103
FIGURA 53	Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários N, O e P . . . . .	104
FIGURA 54	Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários N, O e P . . . . .	105
FIGURA 55	Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários N, O e P . . . . .	106
FIGURA 56	Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários Q, R, S, U e V . . . . .	108
FIGURA 57	Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários Q, R, S, U e V . . . . .	109
FIGURA 58	Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários Q, R, S, U e V . . . . .	110
FIGURA 59	Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários Q, R, S, U e V . . . . .	110
FIGURA 60	Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários Q, R, S, U e V . . . . .	111
FIGURA 61	Distribuições geoestatísticas de Cafeína - Cenários T1, P e Q . . . . .	114

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Localização dos pontos de coleta . . . . .	37
TABELA 2	Previsão do aumento populacional dos municípios da RMC . . . . .	40
TABELA 3	Distribuição da densidade populacional em cada área de influência da bacia do rio Atuba . . . . .	42
TABELA 4	Renda média domiciliar de cada área de influência . .	45
TABELA 5	Distribuição dos domicílios abaixo da linha de extrema pobreza em cada área de influência . . . . .	48
TABELA 6	Distribuição das áreas de ocupação em cada área de influência . . . . .	50
TABELA 7	Distribuição da coleta e tratamento do esgoto nos municípios da bacia do rio Atuba . . . . .	52
TABELA 8	Características dos primeiros cenários gerados . . . .	58
TABELA 9	Características dos demais cenários gerados . . . . .	59
TABELA 10	Distribuição dos parâmetros físicos e químicos do rio Atuba . . . . .	61
TABELA 11	Distribuição dos nutrientes no rio Atuba . . . . .	63
TABELA 12	Distribuição de fármacos no rio Atuba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . .	67
TABELA 13	Distribuição de hormônios no rio Atuba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . .	67
TABELA 14	Resultados de outros estudos sobre a concentração de fármacos em rios da RMC )( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . . .	72
TABELA 15	Resultados de outros estudos sobre a concentração de fármacos em rios da RMC )( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . . .	73
TABELA 16	Resultados de outros estudos sobre a concentração de hormônios em rios da RMC )( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) . . . . .	74
TABELA 17	Teste de Mann-Kendall da tendência das concentrações dos nutrientes . . . . .	83
TABELA 18	Resumo da análise dos cenários T e T1 . . . . .	84
TABELA 19	Resumo da análise dos cenários A-F . . . . .	89
TABELA 20	Resumo da análise dos cenários G-J . . . . .	95
TABELA 21	Resumo da análise dos cenários K, L e M . . . . .	101
TABELA 22	Resumo da análise dos cenários N, O e P . . . . .	107
TABELA 23	Resumo da análise dos cenários Q, R, S, U e V . . . .	112
TABELA 24	Médias dos comportamentos das distribuições produzidos em cada grupo . . . . .	113

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>2</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	3
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>4</b>
2.1	CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS URBANOS	4
2.2	PARÂMETROS TRADICIONAIS DE QUALIDADE DA ÁGUA	6
2.2.1	Temperatura, pH, alcalinidade e acidez	6
2.2.2	Oxigênio dissolvido	6
2.2.3	Nitrogênio	7
2.2.4	Fósforo	8
2.3	CONTAMINANTES EMERGENTES	9
2.3.1	Fármacos	10
2.3.1.1	Anti-inflamatórios	11
2.3.1.2	Hormônios sexuais femininos	14
2.3.2	Cafeína	15
2.4	GEOESTATÍSTICA	16
2.4.1	Geração de semivariogramas	16
2.4.2	Krigagem Ordinária	21
2.5	GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS	25
2.5.1	Principais desafios no gerenciamento de recursos hídricos	27
2.5.1.1	Crise hídrica mundial	27
2.5.1.2	Urbanização e crescimento populacional	28
2.5.1.3	Secas e enchentes	29
2.5.1.4	Regulamentação e fiscalização	30
2.5.1.5	Legislação ambiental brasileira	31
2.5.1.6	Mediação da exploração dos recursos hídricos	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>34</b>
3.1	BACIA DO RIO ATUBA	34
3.1.1	Geografia	34
3.1.1.1	Localização da bacia	34
3.1.1.2	Localização dos pontos de coleta	35
3.1.2	Histórico	38
3.1.3	Demografia	40
3.1.3.1	Distribuição populacional na bacia do rio Atuba	41

3.1.3.2 Renda média . . . . .	43
3.1.3.3 Infraestrutura . . . . .	48
3.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	52
3.3 ENSAIOS COLORIMÉTRICOS . . . . .	53
3.4 ENSAIO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO . . . . .	54
3.5 ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS . . . . .	54
3.6 GEOESTATÍSTICA . . . . .	55
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>61</b>
4.1 Resultados da coleta no rio Atuba . . . . .	61
4.2 Relações apresentadas na coleta . . . . .	75
4.2.1 Correlações entre os parâmetros medidos . . . . .	75
4.2.2 Correlações entre a qualidade d'água os parâmetros socioeconômicos . . . . .	78
4.3 Modelagem geoestatística . . . . .	80
<b>5 CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>116</b>
<b>Referências . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>Apêndices . . . . .</b>	<b>135</b>
<b>APÊNDICE A Script Python - HPLP4QGis . . . . .</b>	<b>136</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A água, em quantidade e qualidade suficientes, é de extrema importância para todas as atividades humanas, como geração de energia, irrigação de plantações, dessedentação de animais, produção de vestimentas e produtos em geral (WANG et al., 2014).

O crescimento demográfico, o aumento da urbanização, a intensificação do uso e criação de compostos químicos possivelmente tóxicos, a descarga, e geração, crescente de esgotos domésticos e industriais, e alterações climáticas geram grandes pressões sobre os recursos hídricos, de forma crescente. Estas geram uma demanda, cada vez maior, de cientistas e gestores por novas técnicas e ferramentas para o controle da gestão destes recursos (WOODHOUSE; MULLER, 2017).

Em 2050, 92% da população brasileira será urbana (ONU, 2019), logo, os impactos deletérios das aglomerações em bacias de rios urbanos tenderão a se intensificar.

Devido à complexidade intrínseca da análise de situações ambientais, que envolvem uma multitude de variáveis, as correlações entre os aspectos socioeconômicos das comunidades residentes e a sua influência na qualidade d'água do recurso hídrico explorado são de difícil análise e mensuração - já que a aquisição de dados específicos se torna mais complexa.

Visando esta situação, lançando mão de ferramentas geoestatísticas e da análise da situação atual do rio Atuba e da sua respectiva bacia hidrográfica, este estudo objetivará analisar como a qualidade das águas dos rios urbanos é afetada pelos parâmetros socioeconômicos da população residente em sua bacia - por meio do levantamento de dados da qualidade d'água do rio Atuba, assim como os dados socioeconômicos de sua bacia hidrográfica.

Para a análise geoestatística (que transforma os valores pontuais amostrados em uma superfície contínua ao longo de todo o rio) a krigagem ordinária foi utilizada para a re-linearização dos valores interpolados espacialmente. Para isto, foram analisados 28 cenários de amostragem, utilizando diferentes razões e pontos amostrais como dados de entrada.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo apresenta como objetivo geral analisar a correlação entre a evolução espacial da contaminação, e pressão antrópica, em corpos hídricos e os parâmetros socioeconômicos da população residente em sua bacia de uma maneira determinística (por meio da análise das correlações de Pearson e Spearman) e contínua (por meio da krigagem ordinária - um método de interpolação probabilístico), utilizando o rio Atuba como estudo de caso. Além de analisar a sensibilidade da geração de modelos de krigagem ordinária à sua re-linearização.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Determinar o estado atual de deterioração da qualidade da água do rio Atuba
- Realizar o levantamento dos aspectos socioeconômicos atuais da bacia do rio Atuba
- Avaliar se existe correlação estatística entre parâmetros sociais e a qualidade da água de rios urbanos
- Verificar a validade e viabilidade da utilização de ferramentas geoestatísticas na gestão dos recursos hídricos
- Determinar, espacialmente, as espécies de dependência entre a poluição presente no rio Atuba e a situação socioeconômica da população residente em sua bacia
- Verificar padrões/cenários amostrais que otimizem a re-linearização da interpolação da krigagem ordinária

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS URBANOS

Rios urbanos são de extrema importância para o crescimento e desenvolvimento de cidades em todo o mundo, já que quase todas as atividades humanas dependem da água. Apesar desta relação de dependência, os recursos hídricos disponibilizados nestes meios sofrem de grande deterioração, tanto da quantidade de oferta de águas em seus cursos, como a qualidade destas, causada pelo aumento populacional nas suas bacias, ainda pela descarga de esgotos domésticos ou industriais (MATHEW et al., 2011; WANG et al., 2014; PEREDA et al., 2019). Além das descargas de poluição pontuais, demarcadas pelas estações de tratamento de esgoto (ETE) ou pelo lançamento de esgotos não tratados, os nutrientes e poluentes podem chegar até o curso d'água por toda a sua extensão, por meio de águas percoladas na zona urbana ou rural, ou seja, por uma maneira não-pontual, ou difusa (LERNER; HOLT, 2012). O monitoramento e controle da poluição difusa apresenta um desafio muito maior à ciência e aos órgãos governamentais, em todo o mundo (SHE et al., 2019).

Com o aumento demográfico, não só as cidades alteraram seu comportamento, a agricultura, também, intensificou-se para suprir o aumento na demanda de alimento e produtos animais. A intensa prática agrícola gerou a dispersão de fertilizantes e pesticidas por extensas áreas, o que contribui para o escoamento de nutrientes e componentes tóxicos para os recursos hídricos, que são carregados pelo escoamento superficial causado pela chuva (OUYANG et al., 2019). Mesmo que as concentrações de poluentes e nutrientes difusos nas zonas urbanas sejam superiores às daquelas de zonas agrícolas, a diferença na proporção da dimensão destas áreas, além das suas características específicas, denotam o quão importante é o estudo destes dois tipos de poluição (OLIVEIRA; MAILLARD; PINTO, 2017).

Tanto de maneira pontual como difusa, são lançadas, aproximadamente, duas milhões de toneladas de rejeitos humanos nos cursos d'água, mundialmente (ARAÚJO et al., 2015). Contidos nestes rejeitos, estão concentrações de nitrogênio amoniacal, fósforo, metais pesados (como chumbo e cádmio), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas e amianto. As características, comportamentos e efeitos no ambiente destes tipos de poluentes já são estudados há décadas e são considerados aspectos

bem conhecidos (NAIDU et al., 2016). Além destes compostos, baixas concentrações de milhares de outras substâncias, como medicamentos, produtos de cuidados pessoais, aditivos alimentares, defensores agrícolas e subprodutos industriais encontram-se em recursos hídricos naturais. Aos compostos que apresentam estas características, é dado o nome de contaminantes emergentes (do inglês, *contaminants of emerging concern*). Apesar de já serem atribuídas algumas relações negativas entre a poluição por contaminantes emergentes e a saúde humana e ambiental, ainda existem grandes lacunas sobre os efeitos e o comportamento destes compostos no ambiente aquático, em especial na América Latina (NAIDU et al., 2016; FISCHER et al., 2017; PEÑA-GUZMÁN et al., 2019).

O crescimento demográfico e o desenvolvimento econômico estão intimamente relacionados ao avanço regional urbano e maior adensamento populacional. Este avanço econômico se dá principalmente pela concentração de mão-de-obra (especializada ou não) e capital em pequenas regiões. Estes ainda estão ligados a diversos fatores que afetam o meio ambiente como a poluição dos recursos hídricos, alteração climática, instabilidade alimentícia, aumento no consumo energético, entre outros pontos que tornam o sistema total extremamente complexo e com uma infinidade de desafios (LIANG; YANG, 2019). Esta situação gera grandes obstáculos na organização e planejamento da gestão dos recursos hídricos visando a sustentabilidade ambiental e econômica, ainda mais em países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, como a China ou o Brasil (HAN; CURRELL; CAO, 2016).

À medida que a exploração de recursos hídricos de qualidade aceitável é uma demanda essencial ao crescimento econômico, este, antagonicamente, impõe pressão sobre a qualidade deste mesmo recurso (LIANG; YANG, 2019), já que esta, por vezes, não apresenta valor mercadológico, ou econômico, direto. Devido a isto, o impacto na manutenção, ou recuperação, do equilíbrio ambiental dos rios e lagos é recorrentemente postergado, ou deixado de lado totalmente, nas análises de viabilidades de empreendimentos públicos ou privados, em lugar de processos que apresentem retorno financeiro direto (BROUWER; SHEREMET, 2017).

As características de cada corpo hídrico específico podem variar, e muito, logo, para o correto planejamento e dimensionamento de planos de ação e estratégias de gestão dos recursos hídricos deve começar com a determinação do estado atual do curso d'água (PAN et al., 2016), para isto são usados diversos parâmetros que serão definidos a seguir.

## 2.2 PARÂMETROS TRADICIONAIS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Para a realização de estudos padronizados sobre a qualidade da água em rios e lagos é necessário que sejam estipulados alguns parâmetros físicos, químicos e biológicos. O estado físico e a composição química da água em solução são responsáveis por diversos efeitos sobre a biota aquática, alterando as capacidades de fotossíntese, respiração, gerenciamento de funções biológicas, circulação de massas d'água, entre outros diversos efeitos. A variação entre estes parâmetros, e nutrientes, tem um papel fundamental no equilíbrio do ecossistema aquático (ESTEVES, 2011; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

### 2.2.1 Temperatura, pH, alcalinidade e acidez

É comum que os primeiros aspectos conhecidos sobre uma água a ser estudada sejam a sua temperatura e o seu potencial hidrogeniônico (pH). Um dos principais efeitos de ambas estas características é a alteração na solubilidade de certos compostos, esta determinação deve ser realizada posto que: Diferentes níveis de pH influem na solubilidade da matéria orgânica (carboidratos, proteínas, gorduras entre outros) de maneira específica a cada um dos compostos; Temperaturas maiores (ou seja, uma maior agitação das moléculas de água) influem em uma menor solubilidade de gases no líquido, à 0 C, 14,6 mg de oxigênio são solubilizados em água, enquanto apenas 7,59 mg são solubilizados a 30° C (ESTEVES, 2011; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

Em águas naturais, o pH é mantido dentro de uma faixa entre 6 a 9 (faixa que é reforçada pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente), por meio do equilíbrio entre o gás carbônico e carbonatos. Assim como alterar a solubilidade de substâncias húmicas, o pH afeta a precipitação de metais pesados e a solubilização de nutrientes como nitrogênio e fósforo, altera as propriedades de certas proteínas e afeta a atividade enzimática da biota (BRASIL, 2005; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

A alcalinidade e acidez da água estão relacionadas com a presença de íons básicos e ácidos, respectivamente, em um corpo hídrico, e não com o pH medido. Ou seja, a alcalinidade define a quantidade de ânions contra cátions, e a acidez, o contrário. Logo, ambos estes valores definem o quão propenso o ambiente está para possíveis alterações bruscas de pH (SPERLING, 2007; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

### 2.2.2 Oxigênio dissolvido

Por meio da fotossíntese e das trocas gasosas ocorridas na camada água-ar o oxigênio adentra o meio líquido. Dentre os diversos gases dissolvidos nas águas de



rios e lagos, o oxigênio é um dos parâmetros mais importantes para a manutenção do equilíbrio biológico na biota aquática, devido à sua importância na respiração celular, degradação da matéria orgânica, além da oxidação de metais como o ferro e o manganês, além de sulfetos. Logo, a presença e mensuração do oxigênio dissolvido (OD) em águas naturais é de vital importância para a compreensão da dinâmica do meio ambiente aquático (ESTEVES, 2011; WETZEL, 2001).

Em lagos, a fotossíntese realizada pelo fitoplâncton, fitobentos, macrófitas submersas e perifíton, na zona fótica dos corpos d'água, é uma das principais fontes de OD no ambiente aquático, logo, a distribuição de OD está muito relacionada com a distribuição de clorofila na água. Enquanto em rios a interação do corpo hídrico com a atmosfera, e sua consequente troca de gases, se torna uma das principais fontes de OD na água (TUNDISI; TUNDISI, 2011).

### 2.2.3 Nitrogênio

Com a função metabólica de auxiliar a sintetização de proteínas e aminoácidos nos organismos, o nitrogênio se apresenta como essencial para a vida. Devido ao lançamento de esgotos domésticos em rios, ou pelo escoamento sobre áreas agrícolas, nitratos, nitritos, nitrogênios amoniacais (que engloba tanto a amônia quanto o íon amônio) e compostos nitrogenados (como uréiaureia, aminoácidos e peptídeos) são inseridos no meio ambiente aquático. Dentre as diferentes formas em que o nitrogênio se apresenta no ambiente aquático, dá-se maior importância ao nitrito, nitrato e o íon amônio, já que estas são as principais formas de nitrogênio biodisponíveis para os organismos (ESTEVES, 2011). Aproximadamente 80% da atmosfera terrestre é composta por nitrogênio, o que aumenta, significativamente, a complexidade do ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos, pois algumas espécies de cianobactérias são capazes de fixar este nitrogênio atmosférico ao sistema aquático (TUNDISI; TUNDISI, 2011).

Devido à sua importância à vida, a ausência de nitrogênio em sistemas aquáticos pode resultar na limitação da sua produção primária, assim como o carbono ou o fósforo. Logo, o nitrogênio é um componente de extrema importância para a eutrofização de lagos (BITTENCOURT, 2003).

O ciclo do nitrogênio, ou seja, a dinâmica deste elemento em um ambiente aquático, pode ser resumido em cinco etapas: A fixação, em que as cianobactérias assimilam o nitrogênio gasoso da atmosfera e o transformam em amônia. A nitrificação em que formas reduzidas de compostos nitrogenados, como a amônia, o amônio, aminoácidos e peptídeos, são transformadas em nitritos ou nitratos. A desnitrificação, em que, através de redução, o nitrato é transformado em nitrogênio gasoso. A assi-

milação, em que compostos inorgânicos nitrogenados (como amônia, nitrito e nitrato) são incorporados a compostos orgânicos. A excreção, em que animais excretam o nitrogênio na forma de ureia, ácido úrico ou amônia (TUNDISI; TUNDISI, 2011; STEIN, 2019).

Devido ao ciclo do nitrogênio, é possível correlacionar o nível de contaminação em um corpo hídrico por meio da análise das formas de compostos nitrogenados na água. Regiões que apresentam um aumento na demanda biológica por oxigênio – causado pelo despejo de efluentes domésticos não-tratados, diminuindo assim a concentração de OD, favorece a desnitrificação à nitrificação, causando um aumento da concentração de nitrogênio amoniacal, em detrimento da concentração de nitrato no ambiente aquático (COSTA et al., 2016). A oxidação do nitrito, em nitrato, ocorre muito rapidamente, o que faz com que não existam grandes concentrações deste composto em águas naturais, com exceção de cursos d'água que sofram de contaminação orgânica (WETZEL, 2001).

O desenvolvimento acelerado de regiões urbanas também pode afetar negativamente a qualidade das águas por meio das alterações no regime hidrológico causadas. O aumento da impermeabilização do solo em regiões urbanas aumenta os volumes do escoamento superficial afluentes aos rios urbanos, além de acelerar o tempo de pico dos eventos chuvosos. Esta movimentação mais rápida das águas com destino aos corpos d'água inibem a etapa de nitrificação do ciclo do nitrogênio, o que gera maiores valores na concentração de nitrogênio amoniacal afluente (LIU et al., 2018).

O estudo sobre a distribuição das diferentes formas de nitrogênio presentes no ambiente aquático fornece uma perspectiva sobre a situação da fauna microbiana no rio ou lago. Além de determinar padrões de contaminação antrópica em cursos d'água.

#### 2.2.4 Fósforo

A principal razão de estudo sobre o fósforo é o fato de que entre os outros nutrientes essenciais à vida (como oxigênio, nitrogênio, carbono, enxofre, além dos micronutrientes), o fósforo é o que se apresenta de maneira proporcionalmente menos abundante no ambiente. Esta relativa escassez atribui, frequentemente, ao fósforo a característica de limitante da produção primária (BITTENCOURT, 2003; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

O fósforo é demandado com extrema importância por todos os seres vivos, principalmente por ser parte fundamental da construção dos ácidos nucleicos, além de participar, intensamente, do processo de respiração celular, por meio da adenosina difosfato ou trifosfato (ADP e ATP, respectivamente) (WETZEL, 2001).

O fósforo adentra no ambiente aquático, majoritariamente, na forma de fosfatos, sendo as principais subclassificações destes os ortofosfatos (sendo este o único composto fosforado biodisponível) e fosfatos orgânicos. Como o fósforo não conta com uma forma gasosa comum, as principais fontes de contaminação em rios e lagos por fosfatos se dão, principalmente, pela erosão de minerais e rochas, pelo escoamento superficial de fertilizantes agrícolas, além de pela descarga de detergentes fosforados, presentes em esgotos domésticos (WETZEL, 2001; BITTENCOURT, 2003; SPERLING, 2007; TUNDISI; TUNDISI, 2011).

Diferentemente dos compostos nitrogenados, os fosfatos interagem fortemente com o sedimento, por meio de ligações a óxidos férricos, de alumínio e carbonatos. Esta tendência confere aos fosfatos a característica de precipitação e alocação destes nas camadas mais profundas de um rio ou lago, ou seja, seus sedimentos (HOUSE; DENISON, 1998). Após o seu estabelecimento no leito, a movimentação dos compostos fosforados entre sedimento e água é lenta e se dá de uma maneira pouco difundida ao longo da coluna d'água, dependendo, principalmente, da atividade microbiana na região do hipolímnio (WETZEL, 2001).

Sendo os compostos fosforados aqueles que apresentam maior base de estudos, a sua caracterização é necessária para padronização destes, além de auxiliar a definição da contaminação presente no corpo d'água, além da propensão do sistema de se alcançar um estado de eutrofização dos lagos à jusante, e a consequente reprodução desbalanceada de algas, gerando um estado anaeróbio e a mortandade da biota aquática (WORSFOLD; MCKELVIE; MONBET, 2016).

## 2.3 CONTAMINANTES EMERGENTES

Contaminantes emergentes, também conhecidos por poluentes emergentes ou micropoluentes, são compostos químicos, de origem sintética ou natural, que estão presentes em meios aquáticos em concentrações muito baixas, na ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$ , além de terem sido identificados muito recentemente (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014; KRAMER et al., 2016; KÖNIG et al., 2017; GOGOI et al., 2018; HARTMANN et al., 2018). Estes compostos adentram os corpos hídricos tanto de forma pontual (pelo tratamento ineficiente em ETEs) quanto de forma difusa (GEISSEN et al., 2015; GRANDCLÉMENT et al., 2017).

Estes compostos podem ser divididos em mais de 20 grupos diferentes, em função de sua origem, mas os que causam, atualmente, maior preocupação são os emergentes farmacológicos, produtos de cuidado pessoal, agroquímicos e produtos utilizados em processos industriais, além de drogas ilícitas e metabólitos destes mesmos componentes. (GEISSEN et al., 2015). Estes poluentes têm gerado grande pre-

ocupação nos últimos anos, além de uma grande quantidade de estudos sobre sua presença e o, conseqüente, efeito no ambiente aquático (LI, 2014).

A presença de produtos farmacêuticos, hormônios esteroidais naturais ou sintéticos e produtos de cuidado pessoal (PCP), mesmo que em concentrações muito pequenas, podem causar grandes complicações neurológicas, reprodutivas ou imunológicas ao ser humano ou à fauna (SORNALINGAM; MCDONAGH; ZHOU, 2016).

O lançamento de efluentes em corpos hídricos é a principal forma de inserção de emergentes, de todas as naturezas, em um corpo d'água, devido, em parte, à ineficiência dos processos de tratamento de esgoto convencionais, utilizados atualmente, já que não existe um processo único que seja capaz de eliminar todos os tipos de micropoluentes, além de as diferenças regionais de suas concentrações dificultarem a mensuração prévia de carga, dificultando o projeto de uma ETE eficiente (GAVRILESCU et al., 2015; GOGOI et al., 2018). A ineficiência na remoção destes compostos está relacionada, ainda, ao fato destes compostos serem projetados para a resistência contra a biodegradação (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012).

### 2.3.1 Fármacos

O estudo sobre a presença de emergentes de origem farmacológica em águas naturais é de grande significância atualmente, mesmo que a presença destes compostos no meio ambiente já seja percebida por muitos anos (GOGOI et al., 2018), posto que estes compostos possuem efeitos biológicos inerentes, que tomam características de permanência, devido sua introdução contínua em corpos hídricos (HOYETT et al., 2016).

A presença, além da persistência (recalcitrância) ambiental destes compostos, em águas naturais, pode ocasionar diversos problemas para os indivíduos ali presentes e suas gerações futuras (GAVRILESCU et al., 2015). Estudos já comprovaram a associação de alguns destes compostos com problemas de saúde em animais. São alguns exemplos de casos documentados dos efeitos causados pela presença de emergentes farmacológicos no ambiente (HAN; LEE, 2017):

- A ligação entre a presença de  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), em um lago canadense, e a diminuição na capacidade de reprodução do peixe boi de cabeça chata, pela feminização dos indivíduos masculinos, causando um colapso na sua população (KIDD et al., 2007);
- Diminuição de mais de um terço na produção embrionária de peixes zebra quando expostos à concentrações de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de paracetamol (GALUS et al., 2013);

- Alterações nos comportamentos alimentares de uma população de Killifish Japonês exposta a uma concentração de 1 mg.L<sup>-1</sup> de diclofenaco (NASSEF et al., 2010);
- A associação entre a presença de diclofenaco e a morte de mais de 95% da população de abutres indianos do torso branco, no Paquistão (OAKS et al., 2004));
- Aumento da resistência bacteriana a antibióticos em uma população exposta aos efluentes de uma empresa fabricante deste tipo de medicamento (ÅGERS-TRAND et al., 2015);
- A possível associação entre o aumento da obesidade na população humana com a presença de disruptores endócrinos na água de consumo (PONTELLI et al., 2016);
- A confirmação da toxicidade de diversos PCPs e fármacos para algas (CRANE; WATTS; BOUCARD, 2006);
- A diminuição da oxidação da matéria orgânica e da nitrificação em sistemas de tratamento biológico contando com antibióticos (KATIPOGLU-YAZAN et al., 2013).

Postos estes trabalhos, denota-se a extrema necessidade de acompanhamento da presença de fármacos em águas naturais.

A maioria dos medicamentos quando ingeridos é, parcialmente, metabolizada pelo corpo – para que, então, possa realizar suas funções farmacológicas inerentes - transformando as moléculas originais (parentais) em metabólitos, que, então, são excretados, dissolvidos na urina ou fezes (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012; HAN; LEE, 2017).

A contaminação dos corpos hídricos por emergentes fármacos e seus metabólitos, além de estar sistematicamente ligada ao lançamento de esgotos, ainda, é reforçada pela disposição inadequada de medicamentos vencidos ou não utilizados (LÓPEZ-SERNA; PETROVIĆ; BARCELÓ, 2012; MIZUKAWA, 2016).

#### 2.3.1.1 Anti-inflamatórios

A classe dos anti-inflamatórios está entre os medicamentos mais consumidos no mundo, principalmente os não-esteroidais. Estes são utilizados amplamente na redução de dores, febre e reações inflamatórias (KOUMAKI; MAMAI; NOUTSOPOULOS, 2017). A sua presença em águas naturais está relacionada com problemas endócrinos, renais e reprodutivos (XIA; ZHENG; ZHOU, 2017). Os princípios ativos mais



frequentemente ingeridos, desta classe, são o paracetamol, o diclofenaco, o ibuprofeno, o cetoprofeno, o naproxeno e o ácido acetilsalicílico (AAS).

O paracetamol, ou acetaminofeno, apesar de estar presente nesta classe não apresenta características que reduzam, significativamente, a reação inflamatória em humanos, sendo receitado, principalmente, pelas suas características analgésicas e antipiréticas. Quando ingerido em quantidade superior à desejada, apresenta toxicidade aguda ao fígado e aos rins, quando em concentração superior a  $0,15 \text{ g.kg}^{-1}$  (em humanos) pode gerar necrose hepática irreversível (GOLDEN et al., 1981). Este composto é metabolizado pelo fígado à uma taxa alta, resultando que, apenas, 1-4% da dose ingerida seja excretada sem alterações (PACIFICI; ALLEGAERT, 2015). Apresenta uma alta taxa de remoção, superior a 90%, quando exposto a um tratamento biológico aeróbio em uma ETE (TIWARI et al., 2017), além de uma remoção quase integral quando exposto à tratamento físico-químico específico (membrana) (CECCO-NET et al., 2017). O paracetamol apresenta meia-vida de, aproximadamente, 50 horas quando em águas naturais. (LIN et al., 2010).

O diclofenaco é uma das drogas mais utilizadas do mundo, sendo consumidas mais de 1.000 toneladas do medicamento, anualmente, devido suas características analgésicas e anti-inflamatórias. No estado brasileiro do Paraná, no ano de 2007, 2,8 toneladas desta droga foram vendidas (GAMARRA et al., 2015). Suas moléculas são quase integralmente metabolizadas pelo organismo humano, sendo que menos de 1% da dose administrada é eliminada inalterada (VIENO; SILLANPÄÄ, 2014). Em águas naturais, apresenta alta taxa de fotodegradação, 90%, tem meia-vida no meio ambiente curta, pouco mais de 3 horas, quebrando-se em metabólitos que podem apresentar o sêxtuplo da toxicidade da molécula parental (LONAPPAN et al., 2016). Pode afetar de maneira nociva diversas espécies bacterianas mesmo em concentrações muito baixas, inferiores a  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Em concentrações maiores, foi relacionado efeitos adversos em algas, invertebrados, peixes e, até mesmo, animais de médio porte (KIDD et al., 2007; NASSEF et al., 2010; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014).

O ibuprofeno é um anti-inflamatório, analgésico e antitérmico, que independe de receituário médico para sua compra, por isso, é consumido em larga escala mundialmente. Mesmo que no Brasil este consumo seja reduzido, ainda é a terceira droga mais utilizada no mundo (MIZUKAWA, 2016). A sua taxa de metabolização não é tão alta quanto aquelas apresentadas pelo paracetamol e o diclofenaco, sendo que apenas 85% da dose ingerida é metabolizada, mas apenas 1% desta dose é eliminada inalterada. Existe uma grande excreção de metabólitos de ibuprofeno (ou ibuprofeno conjugado), sendo os principais o hidroxibuprofeno e carboxibuprofeno, representando 26% e 43% do total ingerido, respectivamente. Estes metabólitos apresentam maior toxicidade do que àquela apresentada pela molécula parental (CARACCILO; TOPP;

GRENNI, 2015; BŘEZINOVA et al., 2018). Apresenta remoção quase integral em ETE quando exposto a tratamento de membrana biológica (CECCONET et al., 2017). Em águas naturais, apresentou meia-vida de apenas 15 horas, devido à alta fotodegradabilidade (LIN; REINHARD, 2005).

O cetoprofeno é um medicamento utilizado no tratamento de inflamações, artrite reumatoide e osteoartrite. O cetoprofeno é integralmente metabolizado nos rins humanos, apenas uma parcela muito pequena de moléculas parentais é excretada na urina, mas, 65% da dose administrada é eliminada na forma de cetoprofeno glucoronida (VERBEECK; WALLACE; LOEWEN, 1984). Este metabólito não apresenta susceptibilidade à biodegradação, fazendo com que a fotodegradação seja responsável pela sua remoção em ETE, fazendo com que este elemento fosse 94% removido apenas no uso de membrana específica, persistindo a tratamentos convencionais. Pode ser relacionado com problemas citológicos, em tecidos hepáticos em peixes (CECCONET et al., 2017; RANGASAMY et al., 2018). Em águas naturais, apresenta meia-vida curta de, aproximadamente, 4 horas (LIN; REINHARD, 2005).

Assim como o cetoprofeno, o naproxeno é utilizado no tratamento de reações inflamatórias, artrite reumatoide e osteoartrite. Pode apresentar efeitos colaterais nas atividades hormonais de organismos, por esta razão, é tratado como um disruptor endócrino em potencial (KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015). Apresenta baixa biodegradabilidade, dependendo, fortemente, da fotodegradação para sua remoção – logo, há uma grande discrepância sobre a eficiência da sua remoção nos métodos de tratamento convencionais, variando entre 25 e 98% de remoção em ETE (ISIDORI et al., 2005; KOSMA; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2014). Apresenta meia-vida longa em águas naturais, variando entre 10 e 27 dias. A remoção completa de todas as moléculas parentais é demorada devido à não biodisponibilidade destas quando não metabolizadas por bactérias aeróbias específicas (LIN; REINHARD, 2005; GRENNI et al., 2013). O naproxeno apresenta baixa taxa de metabolização, o que resulta em 60% da dose administrada acabar excretada em condição inalterada nas fezes e urina (KOSJEK; HEATH; KRBAVČIČ, 2005).

O ácido acetilsalicílico (AAS) é um dos analgésicos mais utilizados no mundo e está ligado com o surgimento de tumores em ratos além de apresentar características mutagênicas em bactérias, após a ingestão contínua de baixas concentrações do medicamento (GIRI, 1993). O AAS é degradado muito rapidamente pelo organismo humano, em até 30 minutos quase todas as moléculas parentais são degradadas ao metabólito ácido salicílico. Em águas naturais, o AAS apresenta meia-vida extremamente curta, poucos minutos, logo, sua presença no ambiente aquático denota o lançamento continuado de esgotos não tratados no sistema (HATORI; SHIGEMATSU; TSUYA, 1984).

### 2.3.1.2 Hormônios sexuais femininos

Hormônios sexuais femininos (HSF) pertencem ao grupo de compostos de hormônios esteroidais, o mesmo dos corticoides, e são derivados do colesterol. Os hormônios sexuais são divididos em 3 categorias (de acordo com os receptores com que estes se conectam): os androgênios (como a testosterona e a dihydroepiandrosterona - DHEA), os estrogênios (sendo exemplos naturais: a estrona, estradiol,  $17\beta$ -etinilestradiol e o estriol – Sendo  $17\alpha$ -etinilestradiol o principal exemplo de um estrogênio sintético) e os progestagênios (sendo o único exemplo natural a progesterona) (SILVA; OTERO; ESTEVES, 2012; CORSINI; RUFFO; RACCHI, 2018).

Os estrogênios naturais são compostos hidrofóbicos, com baixa volatilidade, produzidos, principalmente, por animais invertebrados e vertebrados, incluindo seres humanos, além de algumas plantas. Estes compostos adentram rios e lagos, principalmente, pelo lançamento de esgotos domésticos tratados ou não-tratados, mas também podem entrar nos sistemas por meio do escoamento superficial da chuva, tanto em regiões urbanas quanto rurais, ainda, pelo extravasamento de ETEs e tanques sépticos (SORNALINGAM; MCDONAGH; ZHOU, 2016; WHITMAN, 2017). Mesmo apresentando uma meia-vida relativamente curta, variando de 2 a 6 dias, dependendo do composto, o lançamento contínuo destes hormônios no ambiente aquático agrega-lhes característica de persistência. A remoção destes compostos em ETEs já foi demonstrado como sendo extremamente variável (entre 49 até 94%), dependendo do processo de tratamento utilizado além do estrogênio estudado e suas concentrações (YU; DEEB; CHU, 2013).

Um dos grandes problemas envolvendo estes HSFs é o seu ciclo metabólico tanto no corpo humano quanto no ambiente. Após a metabolização dos compostos estrogênicos ativos, e consequente transformação em metabólitos não-ativos, destes hormônios, a entrada do afluente contaminado resulta no retorno à atividade destes metabólitos conjugados em estrogênios livres, através da atividade metabólica das bactérias presentes no sistema. Este processo torna incompleta a remoção de estrogênios em um tratamento biológico de esgotos (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2009; YU; DEEB; CHU, 2013).

A presença de estrogênios em rios e lagos já foi ligado com problemas reprodutivos em peixes, além da feminização de indivíduos masculinos, problemas da formação de sistemas reprodutivos na fauna (ADEEL et al., 2017). Estes efeitos adversos começaram a ser estudados no ano de 1998, quando foi comprovado que estrogênios presentes em corpos aquáticos imitam, ou inibem, dentro do organismo animal, o comportamento normal dos hormônios já produzidos pela fauna (TYLER; JOBLING; SUMPTER, 1998). Ou seja, além das funções biológicas relacionadas a estes hormô-

nios (como a formação dos órgãos reprodutores femininos, aumento das glândulas mamárias ou o uso contraceptivo), os estrogênios são, também, considerados grandes disruptores endócrinos, mesmo em baixíssimas concentrações, devido à sua potência e grande reconhecimento pelos receptores nos seres vivos (YU; DEEB; CHU, 2013; MIZUKAWA, 2016; SORNALINGAM; MCDONAGH; ZHOU, 2016).

### 2.3.2 Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é uma das substâncias psicoativas mais consumidas no mundo, tendo seu consumo rastreado há mais de cinco milênios. Este composto é amplamente utilizado na indústria farmacêutica e de alimentos, estando presente em cafés, chás, refrigerantes, bebidas energéticas, chocolates, sobremesas entre outros diversos produtos. Pela sua presença em muitos produtos, o consumo desta substância é amplo, apresentando uma média global entre 37 e 320 mg/habitante/dia, variando com os costumes e hábitos da população local (GRACIA-LOR et al., 2017). O consumo médio de cafeína no Brasil encontra-se na ordem de 200 mg/habitante/dia (BUERGE et al., 2003).

A cafeína é um estimulante neurológico que atua, principalmente, como um bloqueador de adenosina de absorção rápida. Tendo como possíveis efeitos de sua ingestão: perda de peso, uma melhoria na capacidade cognitiva, além de uma diminuição da fadiga aparente, estimulação cardíaca e diurese. Entre 4 a 5 horas após o consumo, apenas 1-5% da dose original da cafeína é excretada pela urina em adultos, sendo este número muito maior em crianças (85%) (BEAUCHAMP; AMADUCCI; COOK, 2017; GASPAR; RAMOS, 2015).

Devido a este alto consumo, vários estudos já apontaram para a presença de cafeína em águas naturais e residuárias (RODRÍGUEZ-GIL et al., 2018; DAFOUZ et al., 2018; FERGUSON et al., 2013; IDE, 2014; HEDGESPETH et al., 2012; BENDZ et al., 2005).

Apesar da cafeína apresentar um risco muito baixo, ou até negligenciável, à saúde humana (RODRÍGUEZ-GIL et al., 2018; MIZUKAWA et al., 2019), o estudo sobre a sua presença na água é justificado pela possibilidade de seu uso como traçador químico para poluição em rios e lagos. Devido à estreita relação entre a cafeína e o ser humano, além da sua estabilidade em diferentes condições ambientais, alta solubilidade ( $21 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e baixa volatilidade, estudos têm sido conduzidos a fim de utilizar a cafeína como um traçador químico da contaminação em águas naturais por esgotos domésticos. Já que a cafeína apresenta uma persistência ambiental considerável e a carga apresentada em corpos hídricos é originária, principalmente, de atividades humanas, a cafeína se apresenta como uma alternativa viável como traçador químico

(BUERGE et al., 2003; KURISSERY et al., 2012).

## 2.4 GEOESTATÍSTICA

Pesquisas ambientais são limitadas pela quantidade de amostras que podem ser analisadas, independentemente da quantidade de recursos, tornando os estudos em análises pontuais de um ambiente que se apresenta como um contínuo. Para contornar este problema, a Geoestatística é um método integrado, que por meio de, dados de coletas pontuais (transformados em um semivariograma) podem ser interpolados a uma superfície contínua (WEBSTER; OLIVER, 2001).

O método geoestatístico iniciou sua aplicação nos estudos geológicos de minas, para se analisar as possíveis concentrações de ouro em rochas não amostradas por Krige (1951). Este procedimento estatístico sofreu alterações e otimizações para diversos fins ao longo dos anos. Utilizaram-se os métodos geoestatísticos para análises nos campos da agronomia (ANASTASIOU et al., 2019), mineração (WIJESIRI; DEILAMI; GOONETILLEKE, 2018) - para se analisar a possível contaminação dos solos (BOGUNOVIC et al., 2018), além de análises da qualidade de águas subterrâneas (AZZELLINO et al., 2019; KNOLL; BREUER; BACH, 2019) ou superficiais (LEAL et al., 2018; RAKOTONDRABE et al., 2018; WU et al., 2018). Chegando-se até a análise de contaminantes emergentes em aquíferos urbanos (BOY-ROURA et al., 2018). A análise geoestatística de rios ainda é um assunto pouco explorado, devido à complexidade do planejamento de amostragem (ALILOU et al., 2018). Com o intuito de compreender o comportamento da distribuição de um parâmetro em pontos não amostrados, e assim, ser capaz de interpolar seus valores com base na geoestatística utiliza o método de Krigagem para realizar a interpolação e análise de tendência dos parâmetros. A fundamentação teórica, e prática, que baseia este objetivo está descrito, a seguir.

### 2.4.1 Geração de semivariogramas

A distribuição de parâmetros que apontem a poluição dos recursos hídricos são resultantes de diversos processos de elevada complexidade. Mesmo com esta distribuição seguindo leis físicas, químicas e biológicas rígidas, por vezes, a gama variada de sistemas envolvidos nesta sequência faz com que estas distribuições aparentem ser frutos de processos aleatórios.

Logo, a concentração de algum parâmetro em algum ponto do rio, mesmo que estipulado em laboratório, pode ser resumido a apenas um dos infinitos valores possíveis para aquele parâmetro, naquele ponto. A geoestatística desta distribuição alea-

tória de variáveis (parâmetros) ao longo de uma superfície (região), parte da suposição de que parâmetros presentes em regiões muito próximas apresentam distribuição mais similares do que regiões mais distantes. Este princípio, então, limita a aleatoriedade da distribuição ( $Z$ ) e a transforma em uma função estocástica da distância, espacial, entre dois pontos. Este comportamento é exposto na equação 2.1, em que  $\mu$  é a média do processo aleatório e  $\epsilon$  é um resíduo aleatório de covariância nula (BARNETT, 2004).

$$Z(x) = \mu + \epsilon(x) \quad (2.1)$$

Para a continuidade da definição de processos geoestatísticos, se faz necessária a distinção entre conceitos parônimos.

A variância ( $\sigma^2$ ) é definida como a distância de cada um dos indivíduos de uma distribuição da média desta, uma variância nula define que a distribuição é uniformemente distribuída ao longo da sua média.

A covariância ( $C$ ) mede a interdependência da distribuição entre duas variáveis aleatórias, ou seja, analisa como parâmetros variam como um conjunto. Uma covariância nula define que as duas variáveis aleatórias analisadas apresentam comportamentos independentes uma da outra.

A semivariância ( $\gamma$ ) mede a relação entre valores dispostos à uma distância espacial qualquer  $h$ . Duas implicações provém desta definição de semivariância, a primeira é que menores distâncias espaciais produzirão menores semivariâncias, enquanto quanto maior a distância maior este valor. Logo, menores  $h$  produzem menores  $\gamma$ , mas isto só se põe como verdade até certo ponto, em que o aumento da grandeza espacial não mais interfere na semivariância das variáveis (já que esta tenderá à variância do processo aleatório), criando uma região de estabilidade no semivariograma (o nome dado ao gráfico que contrapõe as semivariâncias, como ordenadas, às distâncias espaciais, como abcissas). Este comportamento é representado pela equação 2.2, em que  $C(0)$  é a variância total do processo ( $\sigma^2$ ) e  $C(h)$  é a covariância em um ponto distante  $h$  (WEBSTER; OLIVER, 2001; BARNETT, 2004; DIGGLE; RIBEIRO, 2007).

$$\gamma(h) = C(0) - C(h) \quad (2.2)$$

Para a definição determinística dos valores de semivariância, em uma distribuição em que  $\mu$  não pode ser definida, ou não é constante (fazendo com que a cova-



riância não exista), é possível definir que a diferença entre os valores esperados de uma variável ( $E$ ) e da sua contraparte espaçada infinitesimalmente ( $textit{+h}$ ) tenderá a zero (OLIVER; WEBSTER, 2015). Demonstrado na equação 2.3.

$$\lim_{h \rightarrow 0} E[Z(x) - Z(x + h)] = 0 \quad (2.3)$$

Ao assumir a validade da equação 2.3 em aspecto infinitesimal, é possível determinar que a variância dos valores esperados (em intervalos  $h$ ), por meio da teoria das variáveis aleatórias regionalizadas proposta por Matheron (1963), a uma escala regional, poderá ser entendida como uma função da semivariância distribuída em intervalos espaciais,  $h$ , como apresentado na equação (OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\frac{1}{2}E([Z(x) - Z(x + h)]^2) = \gamma(h) \quad (2.4)$$

Para que estes processos, até aqui teóricos e estocásticos, possam ser analisados deterministicamente é necessário que se substitua, então, na equação 2.1, a média aleatória  $\mu$  por uma tendência de média determinística ( $u$ ). Já que enquanto na escala infinitesimal é possível que haja uma média constante, em escalas maiores (regionais), este comportamento se aproximaria mais de uma função determinística. Posto isto, o cálculo determinístico anula o comportamento aleatório e assume como análise somente as alterações nas diferenças dos resíduos ( $\epsilon$ ) da equação. Transformando então a equação 2.4 na equação 2.5, esta fórmula sendo a base para a determinação do semivariograma teórico (WEBSTER; OLIVER, 2001; BARNETT, 2004; DIGGLE; RIBEIRO, 2007; MCKILLUP; DYAR, 2010; MONTERO; MATEU, 2015; OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\frac{1}{2}E([\epsilon(x) - \epsilon(x + h)]^2) = \gamma(h) \quad (2.5)$$

Definido o processo para a obtenção do semivariograma teórico, a transformação deste para um exemplar prático é lançado mão do método dos momentos de variáveis aleatórias regionalizadas. Para isto, os valores teóricos  $Z(x)$ ,  $h$  e  $\gamma$  são substituídos pelas suas contrapartes experimentais  $z(x)$  (que representa o valor de uma variável amostrada no ponto  $x$ )  $h$  (que representa o escalar da distância entre pontos)  $\hat{\gamma}(h)$  (que representa a semivariância real obtida entre pares de parâmetros espaçados a uma distância  $h$ ), respectivamente. Logo, um semivariograma amostral é obtido pela



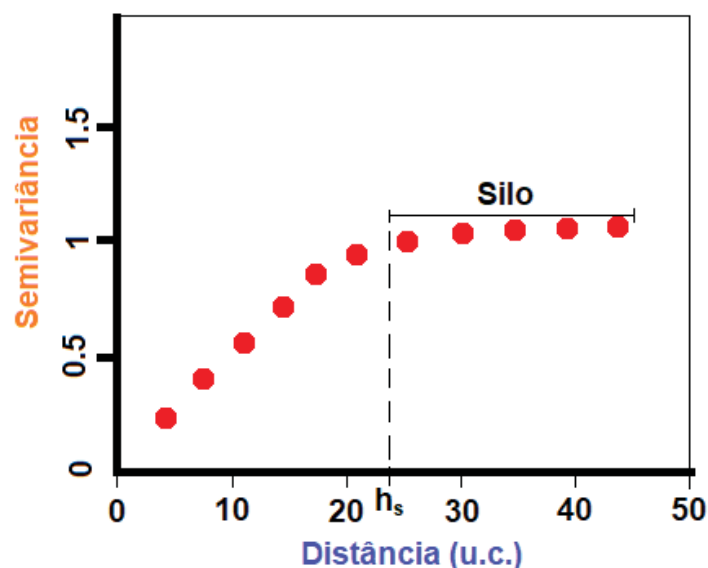
equação 2.6, em que  $n_p$  é o número de pares analisados à uma distância  $h$  (WEBSTER; OLIVER, 2001; OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2n_p} \sum_{i=1}^{n_p(h)} [(z(x) - z(x+h))^2] \quad (2.6)$$

Por meio da iteração de  $h$  para todos os valores inteiros encapsulados no modelo a ser analisado, até que  $h$  chegue ao valor da distância máxima entre pontos amostrais ( $D$ ), é possível então plotar os valores de  $\hat{\gamma}(h)$  contra  $h$  em um gráfico, este então será denominado como o semivariograma experimental, para a série de dados em questão. Estas iterações são realizadas com todos os pontos amostrados, com valores de  $h$  que representem, em módulo, tanto a distância ao longo de dois eixos teóricos,  $x$  e  $y$ .

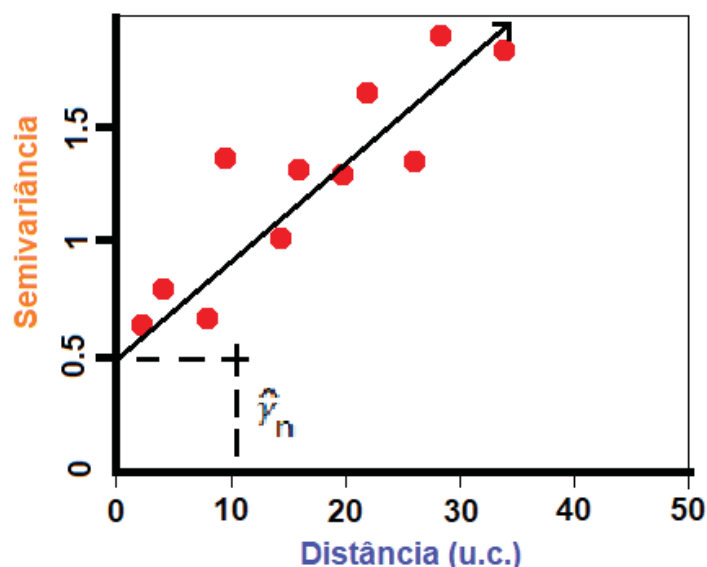
Um semivariograma pode apresentar dois comportamentos distintos quanto à sua tendência, o primeiro, como ilustrado na Figura 1, é ser limitado por um silo (com a dimensão da semivariância igual à variância total do processo aleatório produtor) ou não, como na Figura 2. A distância em que este patamar é formado é denominada como a distância de silo ( $h_s$ ), ou seja, é o ponto aonde a semivariância entre os valores amostrais não mais demonstram uma dependência espacial, se tornando, a partir deste ponto, independente e constante. A região do semivariograma anterior a  $h_s$  é denominada como o alcance da distribuição geoestatística, já que é delimitada por zonas espacialmente dependentes (MCKILLUP; DYAR, 2010; MONTERO; MATEU, 2015).

Figura 1 – Exemplo de um semivariograma experimental limitado



Apesar da apresentação dos pontos de uma maneira ordenada, com pouca discrepância entre a tendência global e a localização dos pontos no semivariograma representado na Figura 1, este comportamento tende a não ser regra nas distribuições reais destes valores, apresentando variâncias menos previsíveis, que demandam a geração de linhas que agregue o melhor ajuste ao modelo, como ilustrado na Figura 2. Ainda nesta imagem está demonstrada uma distribuição de semivariâncias que apresenta dependência contínua e permanente, logo, que não se limita a um silo. Este comportamento resultaria de uma distribuição de valores  $z$  de um parâmetro que apresenta continuamente menos similaridade a medida que a distância  $h$  aumente.

Figura 2 – Exemplo de um semivariograma experimental não-limitado com efeito de nugget



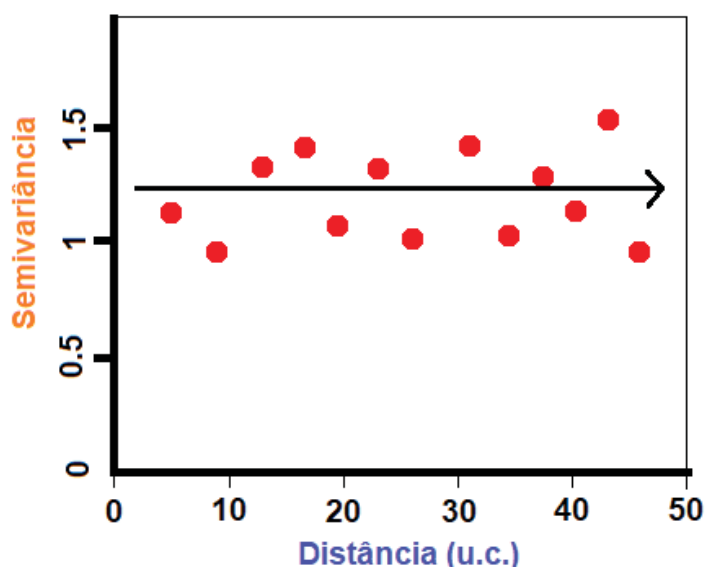
Fonte: O Autor (2020)

Teoricamente, a semivariância de uma variável de um ponto a outro espaçado a uma distância infinitesimal tenderia a zero. Mas, como apresentado na Figura 2, é possível que haja uma interseção da variância no eixo vertical, formando uma descontinuidade variacional na origem do semivariograma. Esta descontinuidade é denominada de efeito nugget, devido ao aparecimento aleatório de pepitas de ouro no interior de uma rocha (já que o teor de ouro em uma zona milimetricamente distante, a pepita, não apresenta nenhuma relação com a sua vizinhança). Este comportamento apresenta então que uma parcela dos valores da distribuição de parâmetros não apresenta correlação com o restante - logo, haveria uma parcela independente não contemplada pelo semivariograma, denominada semivariância de *nugget* ( $\hat{\gamma}_n$ ).

Para os casos onde esta parcela aleatória é superior, ou muito próxima, às semivariâncias apresentadas pela distribuição das variáveis, como ilustrado na Figura 3, a análise geoestatística se faz nula, já que a distribuição não apresenta qualquer

dependência espacial (WEBSTER; OLIVER, 2001; BARNETT, 2004; DIGGLE; RIBEIRO, 2007; MCKILLUP; DYAR, 2010; MONTERO; MATEU, 2015; OLIVER; WEBSTER, 2015).

Figura 3 – Exemplo de um semivariograma experimental aleatório (efeito nugget puro)



Fonte: O Autor (2020)

Duas plausíveis justificativas para o comportamento apresentado na Figura 3 seriam: Primeiramente, um espaçamento amostral maior (ou menor) do que a variação nos valores dos parâmetros seria capaz de demonstrar. Segundo, é possível que não haja dependência espacial na distribuição, ou algum outro fator a impacta de maneira mais veemente do que a disposição espacial. A análise mais aprofundada destes casos seria a única alternativa para determinar a verdadeira razão da aleatoriedade/independência (OLIVER; WEBSTER, 2015).

#### 2.4.2 Krigagem Ordinária

Em homenagem ao engenheiro de minas sul africano, Danie Krige, o método estatístico (preditor ou estimador) que interpola, com minimização dos erros, a informação de amostras não contínuas de maneira não viciada, com base apenas em parâmetros mensurados e distâncias espaciais, é dado o nome de Krigagem Ordinária (do inglês, *kriging*) (OLIVER; WEBSTER, 2015).

O princípio básico para a aplicação da Krigagem em uma série de dados é de que esta apresente dependência quanto à distância espacial na sua distribuição, independentemente da grandeza desta relação. A previsão do parâmetro ( $\hat{Z}$ ) é baseada, então, em uma soma ponderada da influência dos pontos em diferentes localizações. Os pesos desta soma ( $\lambda$ ) são definidos pelo efeito da interferência de um ponto qual-

quer ao ponto a ser previsto, usando como único parâmetro de ponderamento a distância relativa entre estes. Para que o vício de estimação seja minimizado, a soma de todos os pesos ( $\lambda$ ) para todos os pontos é definido como 1. As equações 2.7 e 2.8, a seguir demonstram estes conceitos. Em que  $N$  é o número total de amostras realizadas e  $z(x_i)$  são as definições do parâmetro a ser modelado em cada um dos pontos ( $x$ ) amostrados (WEBSTER; OLIVER, 2001; BARNETT, 2004; DIGGLE; RIBEIRO, 2007; MCKILLUP; DYAR, 2010; MONTERO; MATEU, 2015; OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\hat{Z}(x_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i z(x_i) \quad (2.7)$$

$$1 = \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (2.8)$$

É necessário partir da suposição de que a variância entre os valores esperados das previsões realizadas pelo modelo e os valores amostrais é nula (quando estes se encontram na mesma posição), para que então seja possível determinar qual a variância observável no modelo. Logo, a equação 2.9 representa a formação do cálculo da variância da Krigagem ( $\gamma_K$ ), que deve ser nula, mas também, equivalente à soma das diferenças das semivariâncias entre os valores de todos os pontos amostrados em relação ao ponto modelado, além de entre si (fato que deve ser presumido como verdade devido à equação 2.6). As definições das semivariâncias entre o valor no ponto modelado ( $x_0$ ) e os pontos amostrados ( $x_{\text{indice não } 0}$ ), assim como as semivariâncias entre cada uma das possibilidades de pontos amostrais, são dadas nas equações 2.10 e 2.11, a seguir. Estas semivariâncias são facilmente obtidas pelos respectivos semivariogramas (WEBSTER; OLIVER, 2001; BARNETT, 2004; DIGGLE; RIBEIRO, 2007; MCKILLUP; DYAR, 2010; MONTERO; MATEU, 2015; OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\gamma_K = [\hat{Z}_0 - z(x_0)]^2 = 0 = 2 \sum_{i=1}^N \lambda_i \gamma_a - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_i \lambda_j (\gamma_*) \quad (2.9)$$

$$\gamma_a = \gamma(x_i - x_0) \quad (2.10)$$

$$\gamma_* = \gamma(x_i - x_j) \quad (2.11)$$

Tendo como princípio a variância nula, como estipulado na equação 2.9, finalmente, é possível analisar qual serão os valores de pesos para cada uma das relações entre pontos ( $\lambda$ ) para que a haja a minimização desta variância, e o resultado se aproxime o máximo possível da suposição inicial. Para que a minimização total seja obtida, uma constante ( $C_m(x_0)$ ) é gerada dentro de cada equação. Logo, é possível simplificar e objetificar a equação 2.9 para o apresentado na equação 2.12 (WEBSTER; OLIVER, 2001; OLIVER; WEBSTER, 2015).

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i \gamma^* + C_m(x_0) = \lambda_a \quad (2.12)$$

Serão geradas (N+1) equações, com o mesmo número de incógnitas, para cada um dos pontos modelados. Isto faz com que o processo de cálculo da krigagem seja demasiadamente intenso mesmo para um numero pequeno de pontos amostrais. Fazendo com que o processamento destes dados seja obrigatoriamente realizado de maneira computacional (OLIVER; WEBSTER, 2015).

Apesar de demandar um grande processamento, a krigagem ordinária ainda é o método mais popular para interpolar valores pontuais e transformá-los em uma superfície contínua, que simule o comportamento do meio ambiente. Isto se dá, principalmente, pela minoração de erros e robustez na previsão (MONTERO; MATEU, 2015; OLIVER; WEBSTER, 2015).

Mas, para a modelagem da krigagem, além da distribuição da amostragem, ainda há o problema de interpolação quando os dados apresentam uma tendência global. A propensão dos dados a apresentarem crescimento, ou decrescimento, contínuo refuta a hipótese de estacionariedade. Ou seja, a distribuição dos dados observados não dependem mais, apenas, de uma variável espacial aleatória - existe a influência de uma distribuição determinística que apresenta tendência (SISKA et al., 2005; OLIVER; WEBSTER, 2015). Esta distribuição determinística remanescente pode gerar incongruências nas superfícies geradas - se denotando principalmente por taxas de aumento/decrescimento ciclicamente alternadas, o que gerariam gráficos de curvas senoidais ou assintotas (caso estes gráficos sejam analisados de maneira linear).

O método mais aplicado para a determinação da existência de tendências monotônicas globais em séries é o método de Mann-Kendall (OROZCO; ESCOBAR; ANGEL, 2011; BLAIN, 2013).

Este teste consiste na identificação não-paramétrica de tendências monotônicas. Ou seja, este método é aplicado para determinar a probabilidade de que a distri-

buição analisada apresente tendência (crescente ou decrescente) ou não - Não existe a determinação de linearidade/complexidade da série de dados.

Para a realização deste teste, primeiramente, a série ordenada dos valores passa pela lógica trinária do sinal de Mann-Kendall ( $s_{MK}$ ). Caso o valor à jusante seja maior do que o valor à montante,  $s_{MK}$  é assumido como 1, caso contrário, assume-se -1. Caso os valores sejam idênticos, anula-se  $s_{MK}$  para a comparação entre estes pontos, cada valor individual destas comparações é denominado como um 'sinal' (do inglês, *sign*). A somatória de todos os sinais resulta no valor final de  $S_{MK}$ .

Valores positivos de  $S_{MK}$  denotam tendências positivas, valores negativos, tendências negativas. Além destes dois estados, ainda é possível que o valor de  $S_{MK}$  se torne muito próximo a zero (estatisticamente irrelevante quando a diferença do valor da probabilidade for menor que o nível de confiança, normalmente estabelecido como 95%) denotando, então que a distribuição não apresenta tendência.

A probabilidade de que a conclusão tomada pela análise de  $S_{MK}$  é estatisticamente válida é definida por  $1-p$ . O cálculo de  $p$  passa pela definição da variância de  $S_{MK}$ , denominada  $V_S$ , pela fórmula 2.13, a seguir. Onde  $n$  é o número de amostras/dados na série estudada,  $n_p$  é o número de dados nas séries de outros grupos acoplados ( $g$ ), caso existam.

$$V_S = \frac{1}{18} [n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^g n_p(n_p-1)(2n_p+5)] \quad (2.13)$$

A definição final da probabilidade é dada pelas equações 2.14 e 2.15, a seguir. Onde  $Z$  é a estatística de Mann-Kendall, que cria uma alternativa normalizada dos pontos e  $p$  é o p-valor que definirá a probabilidade.

$$Z = \frac{S_M \pm 1}{V_S^{\frac{1}{2}}} \quad (2.14)$$

$$p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Z^2}{2}} \quad (2.15)$$

Para finalizar a definição de geoestatística e de processos de análise de estacionariedade, é necessário abordar a necessidade de planejamento de amostragem quando em estudos ambientais, sendo estes abordados de forma geoestatística, ou não (BARNETT, 2004).

Ao passo que a amostragem de uma superfície em estudos que abordam uma área extensa, em ambas as dimensões, possuem métodos já utilizados há décadas para que o espaçamento entre pontos amostrais seja ótimo para a geração coerente de variogramas que limitem os erros de krigagem. Os limites físicos da distribuição amostral em uma área diferem daqueles presentes em um estudo fluvial, já que os parâmetros estudados nestes pontos não se prostram como referência aos locais infinitesimalmente fora da calha do rio (ex. Não se poria como viável analisar o oxigênio dissolvido em solo de várzea como uma função espacialmente dependente da concentração deste parâmetro na água adjacente). Logo, denota-se a necessidade da determinação do espaçamento entre amostras de uma maneira que, dentro do modelo geoestatístico, melhor incorpore os parâmetros além de se moldar às limitações, influências e tendências impostas pelo ambiente.

## 2.5 GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

A oferta de água em volume e qualidade aceitáveis é um dos maiores desafios enfrentados, atualmente, pela humanidade. A manutenção do equilíbrio entre todos os possíveis usos para os recursos hídricos como abastecimento humano, irrigação, dessedentação de animais, atividades de lazer, estética urbanística, suprimento industrial, entre outros, é uma função do gerenciamento de recursos hídricos (GRH) e de todos os interessados nestes processos. A aplicação de ferramentas eficazes na conservação destes recursos é extremamente necessária para a continuação do desenvolvimento socioeconômico de qualquer região do planeta (WOODHOUSE; MULLER, 2017; LIANG; YANG, 2019).

A exploração e uso da água afeta todos os possíveis usos e usuários à jusante deste processo, logo, a questão do gerenciamento destas atividades deve ser seguida para evitar grandes prejuízos aos sistemas ambientais. A GRH não se resume apenas ao tratamento do esgoto ou à limitação do seu descarte em rios ou lagos, mas, trata, ainda, do controle da erosão da zona ripária; do controle de enchentes e secas; da regulação da outorga do uso e exploração dos recursos hídricos; da regulação do preço da água ao setor usuário; do suprimento das necessidades hídricas sociais, entre outros (WOODHOUSE; MULLER, 2017; BARBOSA; MUSHTAQ; ALAM, 2017; AL-JAWAD et al., 2019).

Devido à magnitude dos processos implicados à GRH e as especificidades regionais e técnicas dentro de seu território, desde 1997, com a publicação da "Lei das águas", nº 9.433, o Brasil tomou o caminho da descentralização e da gestão participativa dos recursos hídricos, por meio da instauração dos comitês de bacias hidrográficas. Estes comitês são responsáveis pela aprovação do Plano de Bacias da região



em que estão inseridos, que estipula as metas e perspectivas e curso de ações a serem tomadas para a manutenção da oferta hídrica. O estado do Paraná conta com 5 comitês de Bacia, sendo que a bacia do rio Atuba é regulada pelo comitê de bacias do Alto Iguaçu e afluentes do Alto Ribeira (COALIAR), este comitê é formado por diversos membros, sendo estes representantes governamentais e da indústria, agricultura, empresas privadas, empresas de abastecimento e hidroeletricidade, universidades, entidades técnicas e da sociedade civil (AGUASPARANÁ, 2012).

A disparidade entre as características dos recursos hídricos cria, igualmente, uma grande discrepância entre os desafios a serem vencidos em cada região do país, sendo necessário a diferenciação das necessidades e oportunidades até mesmo em escalas menores, dentro da mesma região, estado ou cidade (WOODHOUSE; MULLER, 2017). Logo, a análise aprofundada de todas as características que envolvem a bacia é necessária para a melhor tomada de decisão envolvendo ações e ferramentas a serem empregadas.

Assim como o meio ambiente aquático necessitou apresentar resiliência e capacidade de adaptação para superar problemas e falhas na GRH aplicada anteriormente, as próprias ferramentas de gestão devem evoluir e se adaptar aos tempos. Como exemplo a legislação aplicada aos recursos hídricos geralmente aplica conceitos generalizados e trata de maneira previsível e reversível os problemas de poluição dos corpos hídricos, fatos que não condizem com a especificidade de cada ambiente, tampouco com a complexidade nata de cada elemento do sistema ou com a evolução humana ou científica (CLARVIS; ALLAN; HANNAH, 2014; PAHL-WOSTL; KRANZ, 2010).

A nomenclatura dada à nova proposta de gestão fundada no conjunto de interações entre todos os interessados nos recursos hídricos, que leva ao gerenciamento holístico e, principalmente, participativo dos ambientes aquáticos, englobando todo o sistema socioambiental é: governança da água. A aplicação deste conceito é necessária para o sucesso da conversação dos recursos hídricos (ERIKSSON et al., 2015; OECD, 2015; BERG, 2016; WOODHOUSE; MULLER, 2017).

Para a escolha das melhores alternativas, soluções e ações a serem tomadas em relação aos recursos hídricos, é necessário compreender e estipular corretamente a situação em que se encontra a bacia hidrográfica em relação aos principais desafios a serem enfrentados no gerenciamento de rios e lagos específicos.



## 2.5.1 Principais desafios no gerenciamento de recursos hídricos

### 2.5.1.1 Crise hídrica mundial

Como a água é um recurso finito, atualmente, aproximadamente 4 bilhões de pessoas vivem em regiões em que o volume de água disponível para uso é muito próximo ou inferior àquele demandado por todos os usuários do sistema local (KUMMU et al., 2016). A razão para isto pode ser tanto a sobre-exploração por algum eixo (agricultura ou industrial), eventos hidrológicos desfavoráveis que levaram à uma diminuição na oferta de água, ou a poluição que inviabilizou o consumo da água ofertada (ELIAS-SON, 2015).

A abundância, ou escassez, de água em uma região está intrinsecamente ligada às capacidades produtivas desta. A geração de alimento é uma atividade que demanda quantidades enormes de água. A cidade de Curitiba demanda a extração de 8,5 milhões de metros cúbicos de água para suprir as suas necessidades hídricas diárias de seus habitantes e indústrias. Na agricultura, a proporção total de água utilizada na produção final de alimentos varia entre 900 e 15.500 litros de água para cada quilo de alimento, dependendo de sua origem (LOVARELLI; BACENETTI; FIALA, 2016; HOEKSTRA; HUNG, 2002).

Como a água é um fator limitante da produção industrial e agropecuária, a presença de grandes quantidades de água dentro de um território nacional é essencial para o desenvolvimento econômico dos países. Os cursos d'água, que desconsideram as fronteiras humanas arbitrárias, podem correr por diversos países, o que gera, por um lado, cooperação e interação social entre as nações envolvidas, gera, por outro, atrito e conflito entre as partes, quando em escassez (ATEF et al., 2019).

Nenhum outro compartimento ambiental sofre tanto com as atuais alterações climáticas quanto o aquático. Esta pressão exercida sobre o sistema hídrico tende a acentuar, ainda mais, os conflitos inter e intranacionais, pelo aumento da demanda e diminuição da oferta de água de boa qualidade (GUTIÉRREZ et al., 2014).

Atualmente, dezenas de países apresentam dificuldade em suprir a demanda hídrica da sua população. Apesar disso, o Brasil consome, para todos os fins, anualmente, mais de 100 km<sup>3</sup> de água extraídos tanto de cursos superficiais quanto subterrâneos. Mesmo com este grande consumo, o país ainda se apresenta como um dos grandes exportadores de água no mundo (WU; GENG; LIU, 2017).

### 2.5.1.2 Urbanização e crescimento populacional

Em 2019, segundo o IBGE, o Brasil já conta com mais que 210 milhões de habitantes, e o Paraná, com mais de 11,4 milhões, significando 5,4% da população nacional. Segundo as previsões deste instituto, tanto o país quanto o estado alcançarão seu pico populacional na década de 2040, em que o Brasil terá um acréscimo de 11,4% da sua população atual, enquanto o Paraná aumentará sua população em 10,2% (IBGE, 2019a). Segundo a ONU, em 2015, mais de 88% da população brasileira estava contida em centros urbanos, enquanto existe a previsão de que mais de 92% da população nacional seja urbana até 2050. Atualmente, o Brasil apresenta uma das maiores taxas de população urbana do mundo, no período (ONU, 2019).

A crescente urbanização e aumento populacional não apresenta como único efeito a maior demanda de água para consumo humano. A maior população demanda, de maneira indireta, maior suprimento energético, de produção industrial, de esforço agropecuária (para suprir as necessidades alimentícias), além de haver um aumento na produção de esgotos e poluição atmosférica, em geral. Outro ponto trazido pela urbanização é o aumento da impermeabilização do solo, aumentando a velocidade de escoamento e sujeitando regiões a enchentes mais frequentes (WOODHOUSE; MULLER, 2017; LIANG; YANG, 2019).

O aumento na atividade agrícola expõe o ambiente aquático a maiores cargas de agroquímicos, entre fertilizantes e defensivos, além de aumentar o aporte de nutrientes provindos do escoamento superficial sobre os campos. O avanço da atividade industrial causa aumento significativo na demanda hídrica, além de significar um aumento na poluição por metais pesados e outros contaminantes emergentes resultantes de seus processos de produção. A densificação da população em zonas urbanas, ainda, gera um maior aporte de contaminantes emergentes nos corpos hídricos, causado pelo maior consumo de medicamentos e produtos de cuidado pessoal (ZHANG et al., 2016; MILLER; HUTCHINS, 2017).

Outro resultado do aumento da urbanização é o aumento na demanda de imóveis, causando inflação dos seus preços, causando uma visível desigualdade social e marginalizando aqueles de menor renda a regiões mais precárias que, por muitas vezes, carece de infraestruturas básicas essenciais, como acesso à saúde, educação e saneamento básico. Este fato é ainda mais acentuado em países em desenvolvimento. No Brasil, as zonas próximas aos cursos d'água, normalmente, se apresentam com valor reduzido, servindo, então, como residência para habitações de baixa renda ou, mesmo, para zonas de ocupação irregular. Estas zonas de várzea povoadas, desprovidas de saneamento básico, estão sujeitas a enchentes frequentes que causam, além da destruição do patrimônio, a disseminação de doenças e aporte de poluição

aos recursos hídricos. Nestas regiões, é prática comum o lançamento de esgotos não tratados diretamente no curso d'água (KATUKIZA et al., 2012; KELMAN, 2015).

O gerenciamento da poluição causada pelas zonas de invasão ribeirinhas é extremamente complexo devido a diversos fatores. Normalmente, a estrutura de transporte nestas regiões são deficientes, causando dificuldade na acessibilidade para possíveis obras públicas, além de, por vezes, não apresentar mesmo ruas em que as estruturas de abastecimento de água e esgotamento sanitário possam ser enterradas. Como a situação legal das residências se põe como irregular, não há interesse de investimento em soluções sanitárias por estes moradores que podem ser depostos de seus domicílios repentinamente. Por vezes, a zona invadida se prostra em regiões de proteção ambiental, o que engessa as capacidades de geração de soluções governamentais (KATUKIZA et al., 2012; KELMAN, 2015).

#### 2.5.1.3 Secas e enchentes

Períodos de seca diminuem a oferta de água, prejudicando o equilíbrio do uso dos recursos hídricos, além de acentuar, pela menor diluição de contaminantes, a concentração da poluição em corpos hídricos. A seca afeta grandemente o desenvolvimento socioeconômico das regiões que aflige (GUTIÉRREZ et al., 2014).

Eventos hidrológicos extremos estão se tornando cada vez mais intensos e frequentes em ambientes urbanos devido às mudanças climáticas experienciadas pelo planeta. Tais situações levam a enchentes alagamentos quando os sistemas de drenagem urbana não são suficientes para escoar todo o volume precipitado. As enchentes levam a problemas socioambientais sérios, como problemas estruturais em toda a infraestrutura urbana, assim como, transtornos no transporte, comércio, mercado de imóveis, além da transmissão de leptospirose entre outras doenças de veiculação hídrica. A qualidade dos corpos hídricos também é prejudicada em tais eventos, devido ao carreamento de poluentes aos seus leitos (HADDAD; TEIXEIRA, 2015).

Apesar de secas e enchentes serem tidos como efeitos contrários, ambos são consequências do desequilíbrio ambiental, logo, podem atingir a mesma região. Por exemplo, a região metropolitana de São Paulo sofre tanto com enchentes regulares, quanto com falta de água na distribuição a domicílios (DOBROVOLSKI; RATTIS, 2015). Assim como São Paulo, a RMC também sofre com eventos hidrológicos diversos, como um período de seca em 2006 que forçou a utilização das cavas do rio Iguaçu (próximas ao encontro do rio Atuba com o rio Iraí) como fonte para distribuição de consumo humano, ou a grande chuva que ocorreu em 21 de fevereiro de 2019 (119,6 mm) que gerou grandes enchentes e alagamentos no território da capital (IWAMURA et al., 2015; SIMEPAR, 2019)).

Mesmo quando as consequências de disfunções hidrológicas e outros desastres naturais envolvendo os recursos hídricos tomam dimensões radicais, como no caso dos rompimentos das barragens de rejeitos de Fundão, em Mariana (em 2015), e do Córrego do Feijão, em Brumadinho (em 2019), que somaram a perda de centenas de vidas, os impactos a médio e longo prazo são menosprezados. Governos e tomadores de decisão tendem a focar principalmente nos efeitos e perdas infraestruturais, não levando em conta as consequências socioambientais em seus projetos. Grandes enchentes, períodos prolongados de seca, rompimentos de barragens, entre outros desastres naturais, afetam imensamente, e por vezes de maneira irreversível, o meio ambiente aquático, com perda de biodiversidade e aumento na carga de contaminantes (CARMO et al., 2017; CARUSO, 2017; ARMSTRONG; PETTER; PETTER, 2019).

#### 2.5.1.4 Regulamentação e fiscalização

Uma das ferramentas primordiais para a proteção dos recursos naturais está contida em dispositivos legais. A criação de legislação ambiental para a manutenção do equilíbrio ambiental dos respectivos compartimentos é essencial para a correta gestão dos recursos naturais presentes em todos os países do mundo. A geração de políticas públicas, soluções e legislações específicas eficazes dependem tanto da tecnologia quanto das ciências naturais e humanas, trabalhando em conjunto para a melhor compreensão do sistema, a maior eficácia das ações tomadas, assim o menor desperdício (ou prejuízo) socioeconômico e ambiental na região (MERCURE et al., 2019).

Outro ponto que é determinante para o sucesso, ou fracasso, de medidas de gerenciamento e recuperação ambiental é a fiscalização do cumprimento dos marcos legais, e a consequente responsabilização dos envolvidos no seu descumprimento. A fiscalização, por parte do poder público, por vezes é insuficiente ou é levada a não ser corretamente aplicada devido a fatores como a corrupção ou a falta de investimento. O desenvolvimento de alternativas sustentáveis, além da manutenção do equilíbrio ambiental, sofre, imensamente, quando interesses políticos e individuais são priorizados, em detrimento do meio ambiente. Estes acontecimentos apesar de ocorrerem em todo o planeta, se apresentam de maneira mais frequente em países em desenvolvimento (ROBBINS, 2000; JOLY, 2017; PAILLER, 2018; HUANG et al., 2019; MIOLA et al., 2019).

Existem, principalmente, três pontos de fragilidade no sistema de fiscalização ambiental: a formulação de normas e leis a serem seguidas podem ser influências externas que não possuem a conservação do meio ambiente como fator motivador; insuficiência técnica, financeira e de pessoal dos órgãos fiscalizadores locais; frau-

des nos estudos de impactos ambientais e nos riscos envolvidos na implantação de empreendimentos com grande potencial poluidor (WILLIAMS; DUPUY, 2017; SCHMITT, 2015; CANDAU; DIENESCH, 2017; JOLY, 2017; DOBROVOLSKI et al., 2018; PAILLER, 2018; HUANG et al., 2019).

A regulação ambiental, quando bem implementada, gera motivação às empresas inseridas no meio para a inovação, o que aumenta a produtividade e o lucro destas. Normalmente, não há prejuízo às instituições industriais causado pela tomada de decisões que priorizem a proteção ambiental, havendo, mesmo, uma boa resposta do mercado de ações àquelas instituições que seguem atividades de proteção ambiental. Os maiores impactos econômicos negativos, relacionados ao meio ambiente, em corporações estão relacionados ao descumprimento de legislação específica ou a desastres naturais, afetando imensamente os passivos intangíveis das empresas irregulares, em favor daquelas que melhor seguem os padrões obrigatórios (RASSIER; EARNHART, 2015; WANG; SHEN, 2016; WANG et al., 2019).

Mesmo quando a legislação é eficientemente formulada, esta depende essencialmente da correta fiscalização e da responsabilização dos infratores (SCHMITT, 2015).

#### 2.5.1.5 Legislação ambiental brasileira

O principal mecanismo legal que rege a classificação da qualidade das águas dos rios brasileiros é a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente n. 357, publicada no início de 2005. Com exceção das diretrizes para o lançamento de águas residuárias (que foram revisadas e alteradas pela resolução 430 de 2011 do mesmo órgão), o texto permanece quase integralmente inalterado desde sua publicação (BRASIL, 2012b).

Esta resolução impõe a classificação de todos os cursos de água doce em território nacional em 5 categorias, levando em consideração as concentrações de alguns parâmetros tradicionais, como as formas de nitrogênio e fósforo, concentrações de metais pesados dissolvidos, e, as concentrações de 33 compostos químicos relacionados, principalmente, ao controle de pragas agrícolas, como pesticidas, herbicidas, inseticidas e fungicidas. Enquanto o enquadramento dos corpos hídricos fica por responsabilidade dos órgãos estaduais competentes (Ministério do Meio Ambiente, 2006b; BRASIL, 2012b).

O Código Florestal Brasileiro (CFB), com o texto atual publicado na lei n. 12.727 de 2012, estabelece, entre outros fatores, as larguras mínimas das áreas de preservação permanente (APP) localizadas às margens dos cursos d'água naturais, com extensões que variam em relação à largura do curso d'água. A fim de proteger a vege-

tação ripária nativa, é estabelecida uma APP com largura de 30, 50 e 100 metros para rios com larguras inferiores a 10 metros, entre 10 e 50 metros, entre 50 e 200 metros, respectivamente. Com raríssimas exceções, a remoção da vegetação presente nestas faixas é vedada (BRASIL, 2012a).

Em 1997, com a instauração do Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), pela lei n. 9.433/97, foi instaurado o Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH), que tem como objetivo reunir, atualizar e divulgar dados sobre a quantidade e qualidade das águas no território brasileiro (BRASIL, 1997; ANA, 2011; ANA, 2019b). Apesar da implementação desta base de dados, o acompanhamento e divulgação dos dados ainda é insuficiente, mesmo com informações que apresentam obtenção fácil e de baixo custo (DOLMAN et al., 2018). Por exemplo, no ano de 2019, a bacia do rio Atuba (localizada na região metropolitana de Curitiba) já não conta com nenhuma estação pluviométrica ativa (tornando as suas medições pluviométricas extrapolações das medições em estações próximas), enquanto, a única estação fluviométrica instalada no rio Atuba teve as suas observações encerradas em 2016 (ANA, 2019a).

Ficou instituída a formação e áreas de atuação dos comitês de bacias hidrográficas dos principais cursos d'água naturais, ainda no PNRH, com o intuito de descentralizar a gestão dos recursos hídricos e aproximar a localidade na atuação desta, além de exercer o papel de primeira instância administrativa local. Entre as suas funções, destacam-se a promoção de debates entre os interessados dos recursos hídricos locais, a mediação de conflitos e tratamento de sanções relativos aos recursos hídricos, além da participação ativa no planejamento de ações a serem tomadas no âmbito da bacia (Ministério do Meio Ambiente, 2006b; Ministério do Meio Ambiente, 2006a; BRASIL, 1997). Apesar do avanço na descentralização e integralização da gestão de recursos hídricos representado pelos comitês de bacias, a transferência de informações, assim como a participação nas decisões, é insuficiente (BARBOSA; MUSHTAQ; ALAM, 2017). As atitudes e posições tomadas nas reuniões de comitês são, por muitas vezes, exploradas apenas por órgãos governamentais e empresas do setor de abastecimento de água, não havendo grande interação entre os outros interessados. Mesmo quando há interação por parte dos demais *stakeholders*, estas se limitam aos eventos e encontros, não resultando na aplicação das medidas debatidas em um âmbito institucional.

#### 2.5.1.6 Mediação da exploração dos recursos hídricos

A geração de energia elétrica, por meio de usinas hidrelétricas, a irrigação de lavouras, o uso da água em atividades de mineração e a dessedentação animal formaram o principal debate sobre a gestão de recursos hídricos, renunciando a prioridade



do debate sobre o abastecimento humano dos planos. A política ambiental brasileira só começou a ver alterações, visando a integralização da gestão dos bens naturais, a partir da década de 1980, com a instauração do CONAMA, seguindo a tendência mundial. Até este momento, o manejo dos recursos hídricos se dava de maneira autoritária e autocrática (ESPINOZA, 2017).

Recentemente, o gerenciamento dos recursos hídricos tem se voltado a um padrão mais participativo, envolvendo todos os usuários, e interessados, da água, chamados *stakeholders*. Como o sistema pode envolver um número elevado de pessoas e empresas, o manejo e mediação do uso dos recursos hídricos assume uma imensa complexidade. A exploração não mediada dos cursos d'água naturais leva à uma desigualdade na distribuição deste recurso, tornando, por vezes, a água inadequada para usos mais restritos (como consumo humano) pela sua utilização para fins menos nobres, como lançamentos de efluentes, mineração ou produção industrial. Esta falta de regulação geram conflitos e inconsistências no ecossistema, criando problemas como a diminuição no volume da água disponível, tanto superficial quanto subterrânea, deterioração da qualidade da água, danos à biota aquática, extinção da vegetação ripária, entre outros efeitos deletérios (LLOPIS-ALBERT; PALACIOS-MARQUES; SOTO-ACOSTA, 2015; ANGRIANI et al., 2018).

Um dos grandes desafios da GRH é gerir a distribuição e exploração mútua da água entre todos os setores, sem afetar o equilíbrio do ecossistema aquático ou causar escassez para um dos interessados. Como todos os processos industriais e agrícolas possuem demanda hídrica, o seu uso está relacionado à geração de capital, logo, a água pode ser analisada por um olhar mercadológico de oferta e procura, apresentando um inerente valor financeiro. Por vezes, questões culturais e sociais apresentam-se como obstáculos para a criação de padrões legais que definiriam a propriedade da água e definição de seus usos. Esta visão em relação à água implica, ainda, no surgimento de dois efeitos sobre a GRH, que são relacionados a toda e qualquer matéria prima, a maximização da eficiência na sua distribuição e a minimização das alterações dos processos hidrológicos naturais. O sucesso deste modelo depende de tomadas de decisão que não esgotem unicamente em um grupo, em detrimento de outros, em todos os aspectos, já que, é possível que a restauração de rios aos seus estados naturais incapacitariam o crescimento econômico ou o desenvolvimento social (OCDE, 2015; WOODHOUSE; MULLER, 2017; IBRAHIM et al., 2019).

A parcimônia, o conhecimento técnico, a tecnologia e o diálogo devem ser integrados para que a distribuição da água seja realizada da maneira mais sustentável possível, não beneficiando ou prejudicando nenhum dos usuários do sistema.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

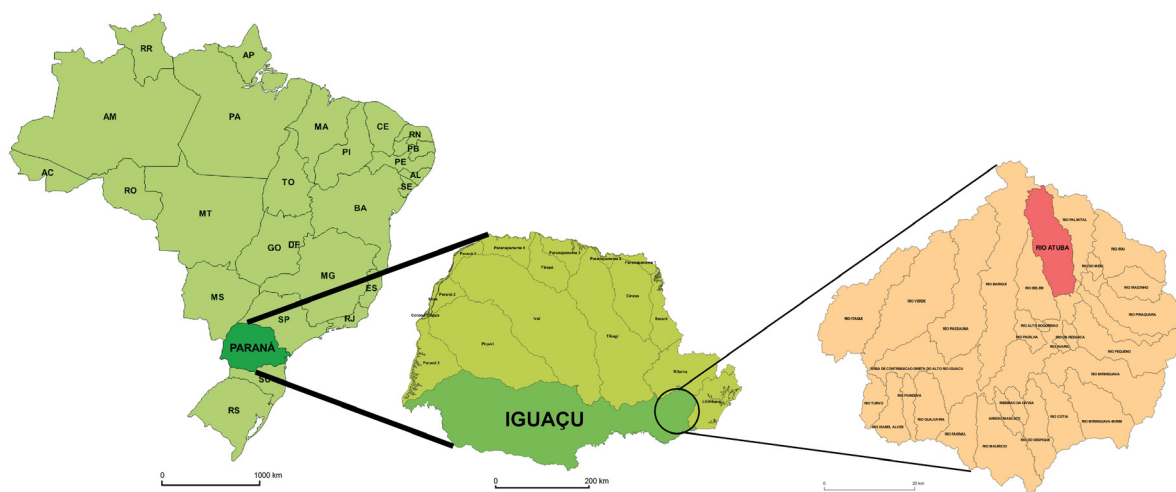
#### 3.1 BACIA DO RIO ATUBA

##### 3.1.1 Geografia

##### 3.1.1.1 Localização da bacia

A bacia do rio Atuba está localizada integralmente no estado do Paraná, na região sul do Brasil, e sua utilização é totalmente urbana. Esta bacia faz parte do complexo de 26 microbacias do Alto Iguaçu, sendo que o seu curso principal, o rio Atuba, quando se encontra com o rio Iraí, dá origem ao principal rio do estado, o rio Iguaçu. A figura 4 ilustra a localização das bacias do Alto Iguaçu em relação ao Brasil e a posição da bacia do rio Atuba em relação às sub-bacias do Alto Iguaçu.

Figura 4 – Localização da bacia do rio Atuba



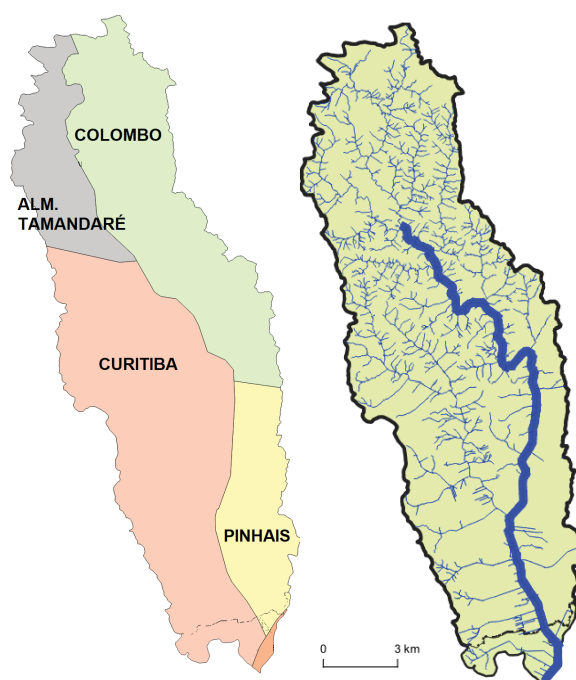
(FONTE: Adaptado de IBGE, 2019)

O rio Atuba percorre 21,57 km desde a sua nascente, em Almirante Tamandaré, até a formação do rio Iguaçu. Sua bacia se estende por 129,94 km<sup>2</sup> dentro de 5 municípios diferentes pertencentes à Região Metropolitana de Curitiba (RMC) (Curitiba, Colombo, Pinhais, Almirante Tamandaré e São José dos Pinhais). Este rio atua como fronteira natural entre Curitiba e os demais municípios, na sua divisa norte, assim ilustrado pela figura 5.

À margem esquerda do rio Atuba existe o seu principal tributário, o rio Bacacheri, que percorre 10,13 km e cuja bacia se estende por 32,14 km<sup>2</sup>, compreendendo a maior parte da região norte da capital paranaense. O deságue do rio ocorre a uma distância de 14,95 km da nascente.

A bacia do rio Atuba está localizada em uma zona de clima temperado úmido, disposta entre as latitudes 25°17'50" e 25°29'03" Sul, com estações bem definidas, com verões chuvosos e invernos rigorosos com geadas periódicas. A temperatura média do mês mais quente, fevereiro, é de 26,7 °C, e do mês mais frio, julho, é de 8,7 °C. A precipitação média anual da região é de, aproximadamente, 1500 mm (NOGAROLLI, 2007; COMEC, 2017). A figura 5 ilustra a situação hidrológica na bacia do rio Atuba.

Figura 5 – Hidrologia e divisão municipal da bacia do rio Atuba



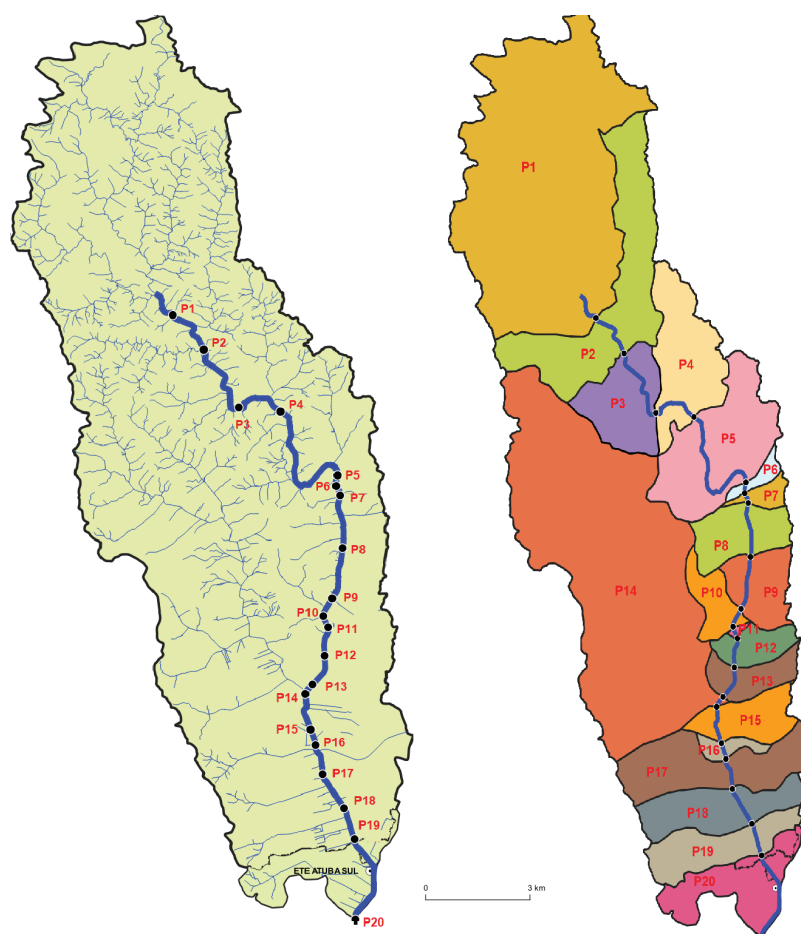
FONTE: Adaptado de (ÁGUASPARANÁ, 2019)

Os quatro principais municípios que compõem a bacia do rio Atuba são Curitiba, Colombo, Pinhais e Almirante Tamandaré, já que apenas 67 hectares da bacia (0,51%) se encontram no município de São José dos Pinhais, ao sul.

#### 3.1.1.2 Localização dos pontos de coleta

Para a realização deste estudo, foi realizada uma coleta, em 20 diferentes pontos que abrangem toda a extensão do rio Atuba. A figura 6 ilustra as suas localizações e respectivas áreas de influência hidrológica. As coletas foram realizadas em uma campanha realizada no dia 02 de abril de 2019.

Figura 6 – Localização dos pontos de coleta



FONTE: Adaptado de (ÁGUASPARANÁ, 2019)

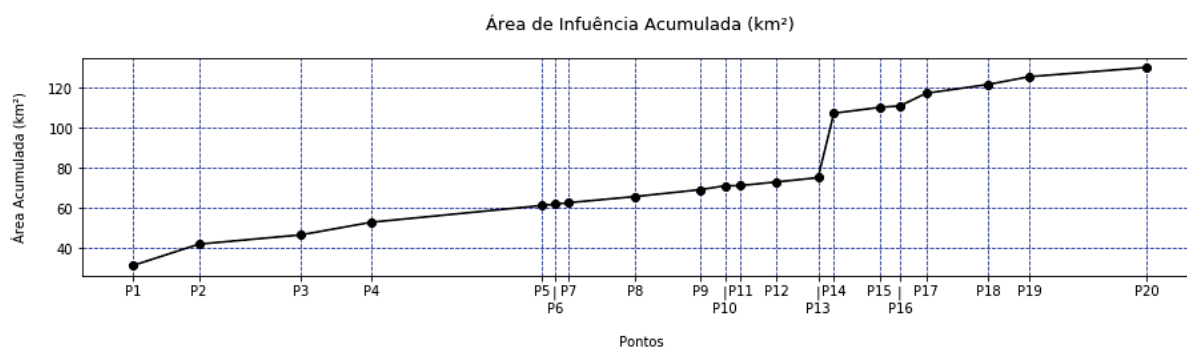
Assim como exposto na Figura 6, é possível identificar que o ponto P20 é o único localizado à jusante da Estação de Tratamento de Esgoto Atuba Sul (ETE Atuba Sul), que se encontra a 20,14 km de distância da nascente do rio Atuba. Outro ponto de destaque é o grande aumento na área de drenagem do ponto P14, apesar de haver um aumento mínimo na distância da nascente, já que entre os pontos P13 e P14 há o deságue do rio Bacacheri no curso do Atuba, como apresentado na Tabela 1 e figura 7.

Tabela 1 – Localização dos pontos de coleta

Ponto	Distância da nascente (km)	Área de drenagem (km <sup>2</sup> )	Latitude	Longitude
P1	0,26	31,18	25° 20' 30,6"S	49° 14' 15,1" O
P2	1,64	41,80	25° 21' 0,10"S	49° 13' 45,7" O
P3	3,79	46,43	25° 21' 49,2"S	49° 13' 12,6" O
P4	5,26	52,69	25° 21' 53,3"S	49° 12' 34,8" O
P5	8,85	61,05	25° 22' 46,6"S	49° 11' 39,9" O
P6	9,12	61,66	25° 22' 55,8"S	49° 11' 42,1" O
P7	9,40	62,43	25° 23' 3,40"S	49° 11' 38,5" O
P8	10,8	65,48	25° 23' 48,4"S	49° 11' 35,8" O
P9	12,18	68,94	25° 24' 31,4"S	49° 11' 47,4" O
P10	12,70	70,88	25° 24' 45,9"S	49° 11' 55,1" O
P11	13,02	70,99	25° 24' 55,5"S	49° 11' 50,9" O
P12	13,79	72,81	25° 25' 19,7"S	49° 11' 53,4" O
P13	14,66	74,94	25° 25' 43,5"S	49° 12' 4,60" O
P14	14,99	107,07	25° 25' 52,2"S	49° 12' 11,1" O
P15	15,95	109,98	25° 26' 22,2"S	49° 12' 7,10" O
P16	16,38	110,73	25° 26' 35,0"S	49° 12' 2,50" O
P17	16,93	117,02	25° 26' 59,4"S	49° 11' 56,8" O
P18	18,24	121,44	25° 27' 28,2"S	49° 11' 35,3" O
P19	19,10	125,29	25° 27' 54,1"S	49° 11' 25,6" O
P20	21,57	129,95	25° 29' 2,20"S	49° 11' 24,1" O

Fonte: O Autor (2020).

Figura 7 – Área de influência acumulada ao longo do curso do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017).

### 3.1.2 Histórico

Assim como marco geográfico para delimitações municipais na RMC, o rio Atuba teve grande importância histórica para a capital paranaense. Foi às margens deste rio que a ocupação da região se iniciou, aproximadamente, no ano 1649. O povoamento, então nomeado “Vilinha do Atuba”, teve sua condição elevada à vila, e teve seu nome alterado para Vila de Nossa Senhora da Luz dos Pinhais, entre 1654 e 1658. Décadas depois, em 1693, a vila se tornava cidade. Apenas em 1721 ocorreu a mudança do nome para como é conhecido atualmente, Curitiba. Em 1853, com a emancipação da então 5<sup>a</sup> Comarca de São Paulo, Curitiba se tornava a capital do recém-formado estado do Paraná (assim nomeado devido ao grande rio presente na sua região noroeste, que age como divisa natural com o estado de Mato Grosso do Sul) (WACHOWICZ, 2001).

Assim como Curitiba, o município de Almirante Tamandaré também viu o início da sua colonização e ocupação se dar às margens do rio Atuba, no século XVII. Os municípios de Colombo e Pinhais tiveram suas origens na mesma bacia, mas a sua ocupação se iniciou apenas no século XIX (COMEC, 2017).

A região de Curitiba apresentou uma baixa taxa de crescimento, desenvolvimento e ocupação até o início do século XIX, enquanto o estado dependia principalmente de atividades de mineração, quando o tropeirismo reverteu a situação de extrema pobreza. Até a segunda metade do século XIX, a atividade tropeira foi a principal fonte econômica de todo o estado, mas, em 1870, com a construção da estrada de ferro Curitiba-Paranaguá, a atividade de exportação de erva-mate e madeira aqueceu a economia, modificando o panorama socioeconômico do estado (CURITIBA, 2019; PARANÁ, 2019).

A RMC passou por dois momentos de grande aumento demográfico e desenvolvimento econômico. O primeiro, entre o final do século XIX e início do século XX, se deu pelos movimentos migratórios de europeus para a região, além do êxodo rural de trabalhadores rurais catarinenses e gaúchos, que se assentaram no Paraná. O segundo, muito mais pronunciado, se deu após a adoção de incentivos à industrialização na região – política econômica adotada para controlar a crise da agricultura na década de 1960, fazendo com que a população de Curitiba saltasse de apenas 180.575 habitantes em 1950 para mais de um milhão em 1980. Estas políticas transformaram a RMC no segundo maior polo automobilístico do Brasil da atualidade (COMEC, 2017; PARANÁ, 2019).

A Figura 8 ilustra o avanço populacional dos principais municípios que formam a bacia do rio Atuba.

Figura 8 – Evolução da população dos municípios que compõem a bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (IPARDES, 2018; IBGE, 2019a)

O capital gerado pela agricultura no Paraná teve um grande papel na instalação da indústria no estado. Primeiramente, de uma maneira direta, houve o investimento pesado na infraestrutura de transportes, com a instalação das estradas de ferro, além de diversas rodovias, que escoavam a produção cafeeira e ervateira, além do investimento na geração de energia elétrica. Em um segundo momento, com o declínio da rentabilidade da produção de erva-mate, os grandes produtores diversificaram seus investimentos, gerando e financiando indústrias de base no Paraná (LOEFFLER, 2009).

Ao longo do século XX, o dinamismo da economia global demandou grandes alterações no setor industrial paranaense, além da adaptação da produção de bens na RMC. Como exemplo, pelos problemas no comércio internacional causados pela Segunda Guerra Mundial, a importação de cimento no Brasil viu-se comprometida, requisitando produção própria para suprir a demanda causada pelo boom na construção civil na década de 50, causando, então a instalação de cimenteiras na RMC. Outro ponto marcante foi a instalação de uma refinaria da Petrobrás, em Araucária, para suprir tanto a demanda crescente de combustíveis, quanto os apelos do empresariado paranaense para a instalação de indústrias siderúrgicas e/ou petroquímicas na região (LOEFFLER, 2009; LIMA et al., 2019).

A expansão industrial da RMC culminou na implantação da Cidade Industrial de Curitiba (CIC), em 1974, que, por meio de isenções fiscais, concessão de crédito, auxílio na propaganda, entre outras medidas, instaurou e regulou Curitiba como um dos principais destinos para o capital multinacional no Brasil, na época (CURITIBA, 2019).

A RMC continua a crescer, mesmo que em uma taxa inferior à demonstrada nos grandes movimentos anteriores. A tabela 2 demonstra o aumento populacional

previsto para os quatro principais municípios que compõe a bacia do rio Atuba.

Tabela 2 – Previsão do aumento populacional dos municípios da RMC

<b>Cidade</b>	<b>2020</b>	<b>2030</b>	<b>2040</b>	<b>Crescimento populacional anual (%)</b>
<b>Curitiba</b>	1.912.757	1.992.368	2.004.739	0 a 0,55
<b>Colombo</b>	245.720	268.867	284.299	0,55 a 1,1
<b>Almirante Tamandaré</b>	121.045	134.720	145.080	0,55 a 1,1
<b>Pinhais</b>	131.497	140.268	144.522	0,55 a 1,1

Fonte: (IPARDES, 2018).

O aumento populacional, aliado ao desenvolvimento industrial, resultou na total urbanização da região em que se encontra a bacia do rio Atuba. A divisão administrativa da Prefeitura de Curitiba que é, atualmente, responsável pela maioria dos bairros curitibanos inseridos na bacia deste rio é denominada Regional Boa Vista. Esta é, atualmente, a regional mais populosa da capital (com 14,2% da população total da capital) e 14,9% de todos os estabelecimentos industriais da cidade estão ali instalados. Os ramos que são mais representados na região são os de fabricação de vestuários, fabricação/manutenção/instalação de maquinário e equipamentos, e de fabricação de materiais relacionados à construção civil (Prefeitura Municipal de Curitiba, 2017).

### 3.1.3 Demografia

Em 2015, 31,37% da população paranaense habitava a RMC, fazendo com que esta fosse a região mais populosa do Estado. A população total da RMC é superior a 3.8 milhões de habitantes. Outro ponto que demonstra a importância da RMC, tanto para o estado do Paraná, quanto para o Brasil, é o fato de 42% do PIB paranaense ser produzido nesta região, referente a R\$ 157 bilhões de reais, em 2015, tornando a RMC a 7ª região metropolitana que mais produz riquezas do país (COMEC, 2017).

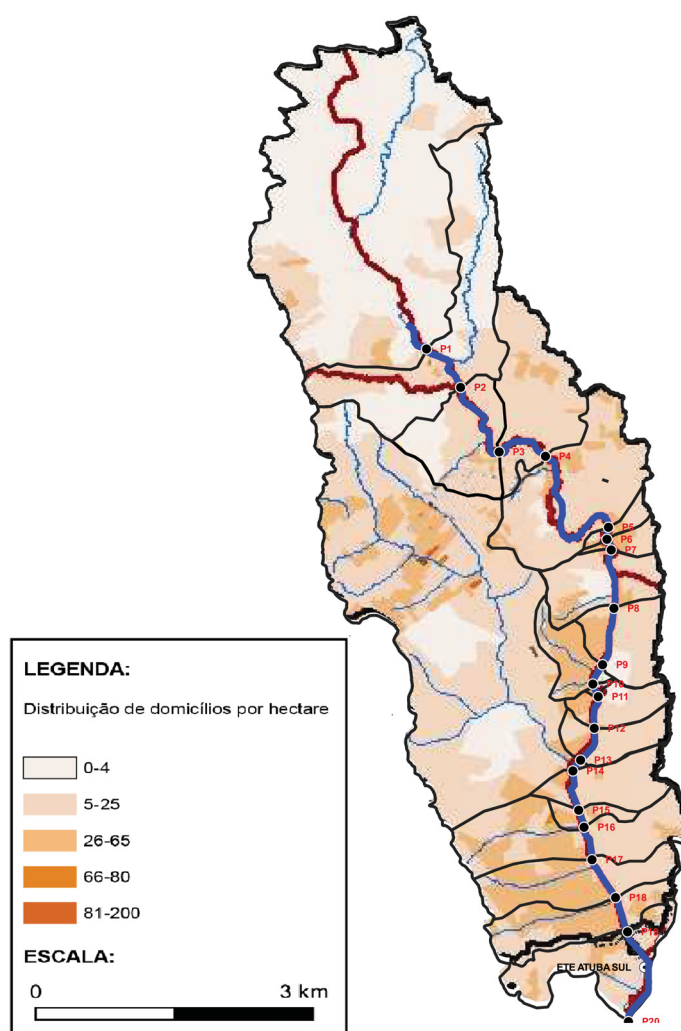
Apesar de cobrir apenas 0,78% da área total da RMC, a bacia do rio Atuba engloba 14,8% da população da RMC (no total de 562.700 habitantes). Esta bacia tem uma densidade populacional de 4.330,6 hab/km<sup>2</sup>, um valor muito superior à presente no estado do Paraná (52,4 hab/km<sup>2</sup>), na RMC como um todo (194,4 hab/km<sup>2</sup>), sendo muito próxima à densidade de Curitiba (4.022,0 hab/km<sup>2</sup>) (COMEC, 2017).



### 3.1.3.1 Distribuição populacional na bacia do rio Atuba

Como apresentado na seção anterior, a bacia do rio Atuba foi dividida em 20 áreas de influência diferentes, sendo uma para cada um dos pontos de coleta. Como esperado, cada uma destas superfícies apresenta características, populações e situações socioeconômicas diferentes. A tabela 3 apresenta numericamente os valores obtidos a partir da análise gráfica da Figura 9, que ilustra a distribuição de domicílios na região da bacia do rio Atuba. Para a transformação do número de domicílios em habitantes, foi selecionado o valor de 3,69 habitantes por domicílio, que representa o valor médio deste parâmetro na RMC (IBGE, 2019b).

Figura 9 – Distribuição da densidade populacional na bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

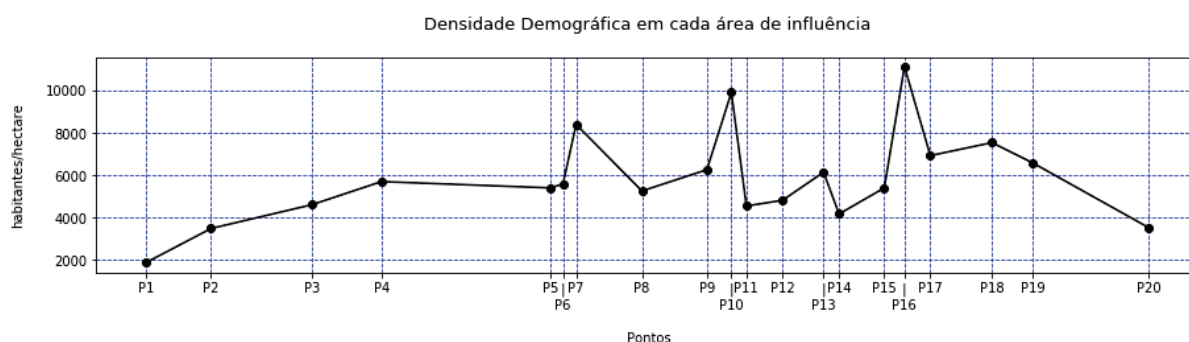
Tabela 3 – Distribuição da densidade populacional em cada área de influência da bacia do rio Atuba

Ponto	Área (km <sup>2</sup> )	Nº Domí- cÍlios	População (hab)	Percentual relativo	Densidade Populacional (hab/km <sup>2</sup> )
<b>P1</b>	31,18	15.834	58.526	10,4 %	1.877,2
<b>P2</b>	10,62	10.001	36.966	6,6 %	3.481,3
<b>P3</b>	4,63	5.771	21.329	3,8 %	4.605,7
<b>P4</b>	6,27	9.652	35.676	6,3 %	5.692,3
<b>P5</b>	8,35	12.195	45.075	8,0 %	5.395,1
<b>P6</b>	0,61	921	3.405	0,6 %	5.580,2
<b>P7</b>	0,77	1.748	6.461	1,1 %	8.389,9
<b>P8</b>	3,41	4.846	17.912	3,2 %	5.248,6
<b>P9</b>	3,10	5.246	19.390	3,4 %	6.254,9
<b>P10</b>	1,94	5.191	19.186	3,4 %	9.899,0
<b>P11</b>	0,11	135	498	0,1 %	4.540,7
<b>P12</b>	1,82	2.372	8.768	1,6 %	4.811,3
<b>P13</b>	2,13	3.535	13.068	2,3 %	6.133,4
<b>P14</b>	32,12	36.207	133.831	23,8 %	4.166,0
<b>P15</b>	2,91	4.244	15.687	2,8 %	5.393,2
<b>P16</b>	0,76	2.274	8.407	1,5 %	11.113,7
<b>P17</b>	6,29	11.775	43.525	7,7 %	6.918,0
<b>P18</b>	4,41	8.993	33.241	5,9 %	7.530,5
<b>P19</b>	3,85	6.850	25.320	4,5 %	6.582,1
<b>P20</b>	4,66	4.445	16.430	2,9 %	3.522,9
<b>TOTAL</b>	<b>129,94</b>	<b>152.235</b>	<b>562.700</b>	<b>100 %</b>	<b>4.330,5</b>

Fonte: ADAPTADO DE (CURITIBA, 2017).

A primeira área, que engloba tanto a nascente do rio Atuba quanto o ponto P1, é o ponto que sofre a influência do maior número de pessoas, mas como esta também é a segunda área mais extensa, esta população se encontra dispersa, fazendo com que o ponto P1 apresente a menor densidade populacional dentre todas áreas estudadas, por uma grande diferença. A área referente ao ponto P16 apresenta a situação oposta, em que 8.407 pessoas habitam uma região de apenas 76 hectares, fazendo com que esta seja a zona mais densamente povoada, dentre as estudadas. A figura 10 ilustra as densidades demográficas, de cada uma das zonas de influência, ao longo do rio Atuba.

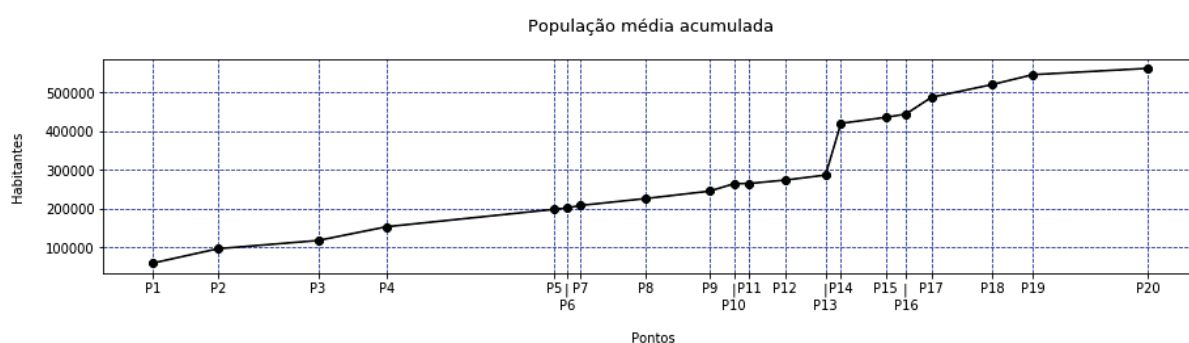
Figura 10 – Densidade demográfica de cada uma das áreas de influência do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

A área de influência do ponto P14 abrange a zona de drenagem do maior tributário do rio Atuba, o rio Bacacheri (assim como o rio Bacacheri-Mirim, seu principal afluente). Esta região engloba, bairros curitibanos de grande aglomeração populacional e habitações verticais, logo, esta é a razão para a sua grande área e população de influência. Na figura 11, que ilustra o aumento populacional ao longo do curso do rio, é possível notar o aumento repentino provocado pelo deságue do rio Bacacheri.

Figura 11 – Evolução da população dos municípios que compõem a bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

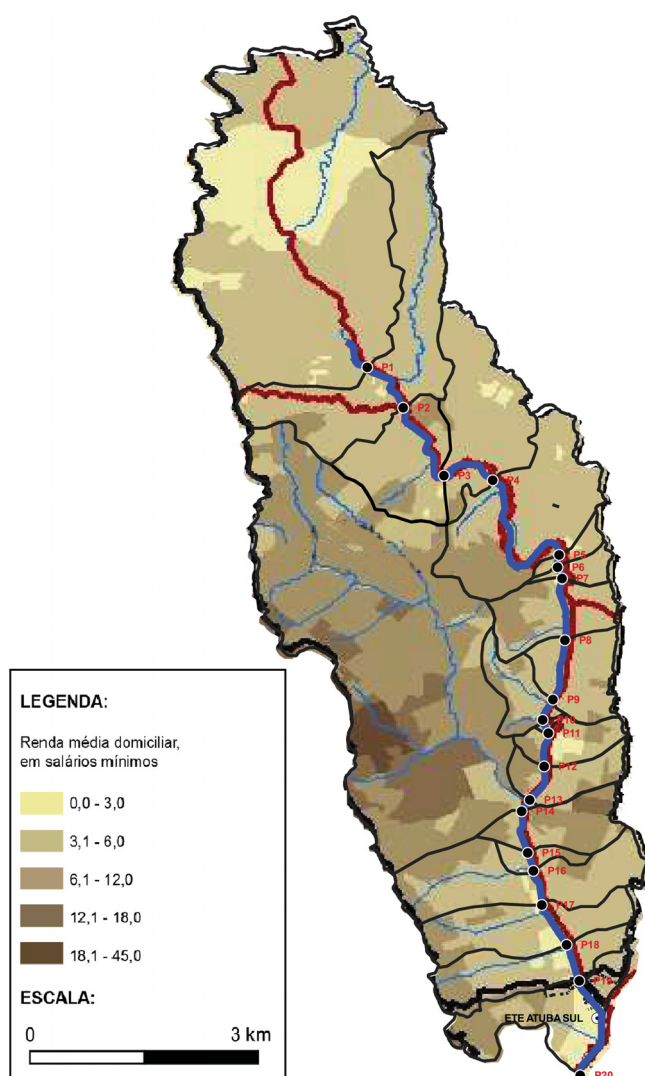
### 3.1.3.2 Renda média

A região da bacia do rio Atuba apresenta uma grande variação na situação socioeconômica ao longo do curso do seu rio. Enquanto o rio sofre influência dos bairros Tarumã e Bacacheri (na área de influência do ponto P14), segundo e terceiro bairros com maior renda média domiciliar mensal da regional Boa Vista de Curitiba, respectivamente, este também sofre interferência dos bairros: Vila Grécia e Jardim Josiane (na área do ponto P1), em Colombo; do bairro Cajuru (na área dos pontos P16 a P20, em Curitiba; do bairro Weissópolis (na área dos pontos P15 a P19); em Pinhais, dos bairros Jardim Monte Santo e Jardim Santa Rita de Cássia II (na área dos pontos P1 e P2), em Almirante Tamandaré. Estes bairros apontam algumas das menores

rendas médias domiciliares mensais de suas respectivas cidades (COLOMBO, 2012; TAMANDARÉ, 2016; Prefeitura Municipal de Curitiba, 2017; PINHAIS, 2018).

Para fins de comparação, a renda familiar média mensal do Brasil é de, aproximadamente, 2,7 salários mínimos, do estado do Paraná é de, aproximadamente, 3 salários mínimos, e da RMC é de, aproximadamente, 3,2 salários mínimos (COMEC, 2017; IPARDES, 2019). A figura 12 demonstra a distribuição da renda média por domicílio, em salários mínimos, da região da bacia do rio Atuba, enquanto a tabela 4 apresenta estes valores para cada uma das áreas de influência estudadas. A figura 13 ilustra a alteração da renda média domiciliar ao longo do curso do rio.

Figura 12 – Distribuição da renda média da bacia do rio Atuba



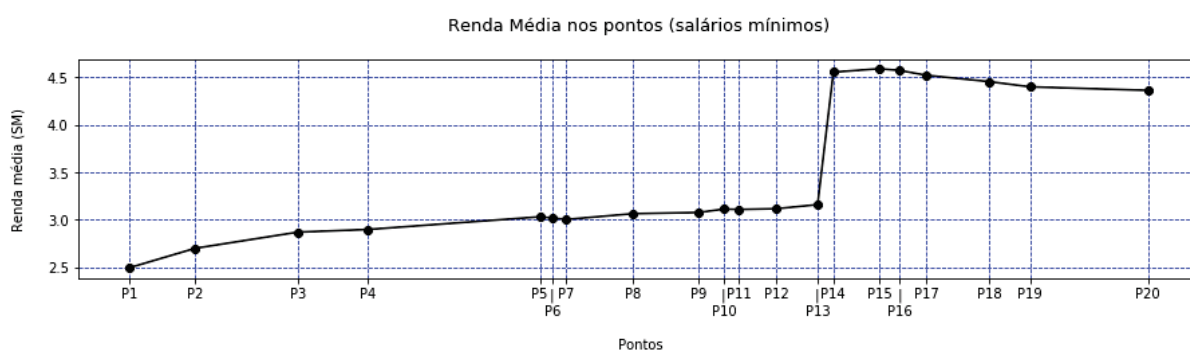
FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017),

Tabela 4 – Renda média domiciliar de cada área de influência

PONTO	População	Renda Média (S.M.)
P1	58.526	2,49
P2	36.966	3,02
P3	21.329	3,63
P4	35.676	2,99
P5	45.075	3,48
P6	3.405	2,31
P7	6.461	2,52
P8	17.912	3,77
P9	19.390	3,22
P10	19.186	3,57
P11	498	1,00
P12	8.768	3,34
P13	13.068	4,06
P14	133.831	7,54
P15	15.687	5,55
P16	8.407	3,61
P17	43.525	4,01
P18	33.241	3,48
P19	25.320	3,26
P20	16.430	3,12

Fonte: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

Figura 13 – Renda média domiciliar ao longo do curso do rio Atuba



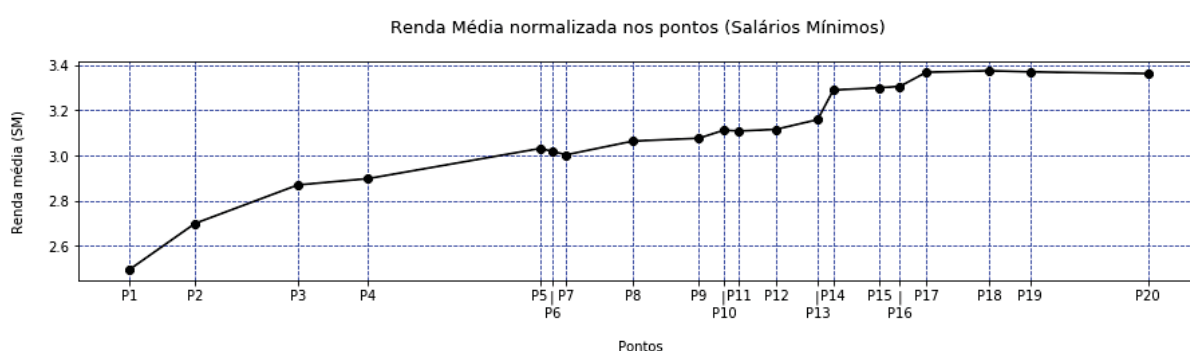
FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

O ponto P11 apresenta a menor renda média da região, com apenas 1 salário mínimo por domicílio, mas devido ao fato deste representar apenas 498 habitantes,

esta não se faz representativa do restante da bacia, como é possível analisar com a manutenção da média na figura 13, acima.

Como os pontos P14 e P15 abrangem algumas das áreas com maior renda da RMC. O salto na média é visível e não representativo da situação real apresentada pelas demais áreas. Logo, a figura 14 apresenta a distribuição da renda média domiciliar mensal normalizada ao longo do curso do rio Atuba.

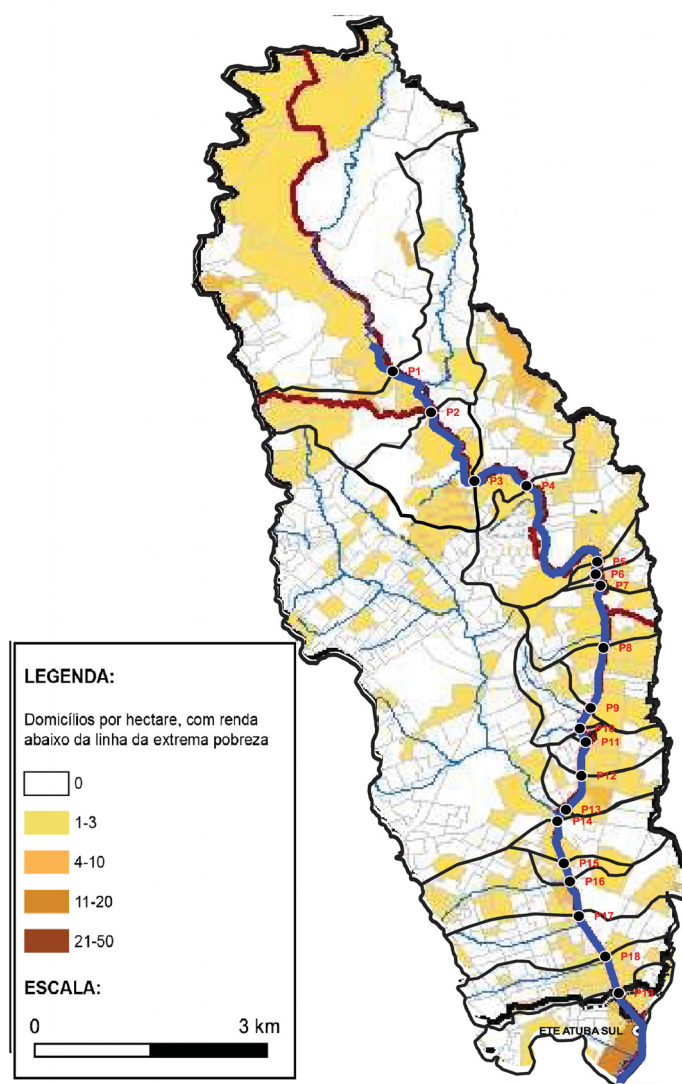
Figura 14 – Renda média normalizada ao longo da bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

Ainda, a renda média não apresenta a disparidade econômica presente entre os habitantes destas regiões. Enquanto a linha da pobreza é determinada pelos indivíduos que habitam residência em que a renda média per capita é inferior a  $1/4$  do salário mínimo, ainda existe a linha da extrema pobreza, ou miséria, que é definida pelos indivíduos que apresentam renda média per capita inferior à  $1/8$  do salário mínimo. A figura 15 ilustra a distribuição de domicílios que se encontram nesta situação na região da bacia do rio Atuba. A tabela 5 apresenta os valores de domicílios totais abaixo da linha da miséria, em cada uma das áreas de influência, e a proporção destes em relação ao total de domicílios.

Figura 15 – Distribuição da população com renda inferior à 1/8 do salário mínimo na bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

Na tabela 5 é possível analisar a grande proporção de domicílios com renda inferior à linha da extrema pobreza nos pontos P1, P13 e P20. Isto é devido à presença de regiões de baixa renda nas suas respectivas áreas de influência. A região que apresenta a situação socioeconômica mais frágil de toda a bacia é a parte coberta pelo ponto P20, em que mais da metade dos domicílios vive com uma renda inferior à um oitavo do salário mínimo por mês.



Tabela 5 – Distribuição dos domicílios abaixo da linha de extrema pobreza em cada área de influência

<b>Ponto</b>	<b>Nº Domicílios totais</b>	<b>Domicílios com renda abaixo da linha da extrema pobreza</b>	<b>Proporção</b>
<b>P1</b>	15.834	2.806	17,7%
<b>P2</b>	10.001	750	7,5%
<b>P3</b>	5.771	395	6,8%
<b>P4</b>	9.652	277	2,9%
<b>P5</b>	12.195	558	4,6%
<b>P6</b>	921	23	2,5%
<b>P7</b>	1.748	28	1,6%
<b>P8</b>	4.846	336	6,9%
<b>P9</b>	5.246	434	8,3%
<b>P10</b>	5.191	70	1,3%
<b>P11</b>	135	7	4,9%
<b>P12</b>	2.372	193	8,1%
<b>P13</b>	3.535	392	11,1%
<b>P14</b>	36.207	1.805	5,0%
<b>P15</b>	4.244	144	3,4%
<b>P16</b>	2.274	170	7,5%
<b>P17</b>	11.775	1.026	8,7%
<b>P18</b>	8.993	189	2,1%
<b>P19</b>	6.850	315	4,6%
<b>P20</b>	4.445	2.282	51,3%
<b>TOTAL</b>	<b>152235</b>	<b>12201</b>	<b>8,0%</b>

Fonte: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

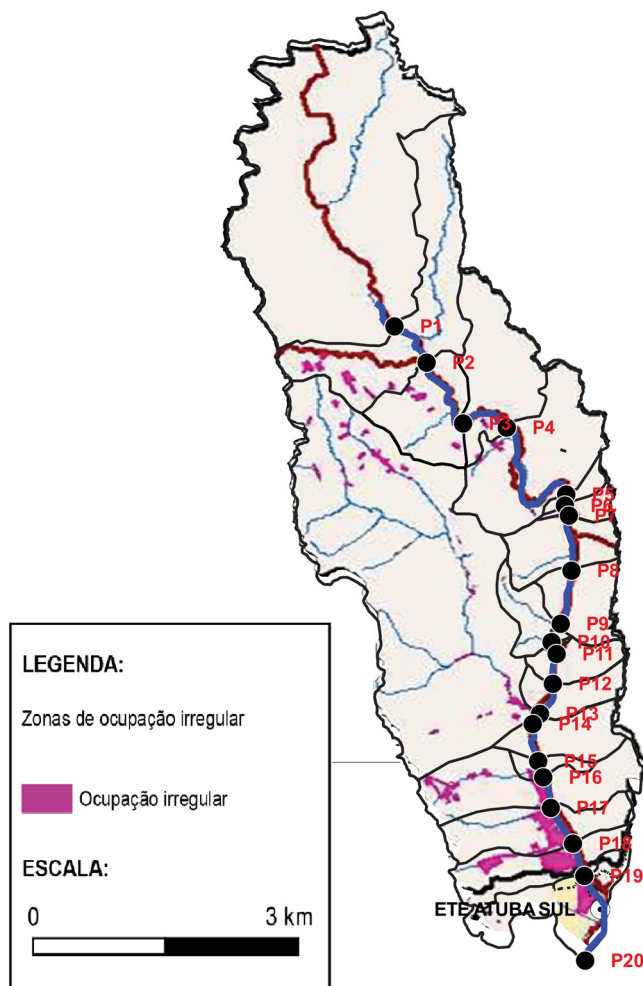
### 3.1.3.3 Infraestrutura

Assim como demonstrado na seção anterior, a bacia do rio Atuba é caracterizado pela dicotomia e desigualdade social. Enquanto a bacia cobre regiões nobres da capital, esta, também, engloba regiões que contam com pouca infraestrutura. A bacia hidrográfica cobre amplas regiões de invasão, ou seja, de ocupação/residência irregular, por vezes determinadas favelas.

A Figura 16 apresenta a distribuição das áreas de invasão ao longo da bacia,

enquanto a tabela 6 apresenta os valores totais da proporção destas áreas em relação à área total de cada uma das áreas de influência.

Figura 16 – Distribuição das áreas de ocupação irregular na bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017),

As maiores zonas de ocupação se encontram concentradas na região sul da bacia, distribuídas, principalmente, entre os pontos P16 a P20. Esta região engloba a Vila Trindade, Vila Autódromo e Jardim Acrópole, que são regiões de baixíssima renda. No sul da área P14, próximo ao encontro do rio Bacacheri com o rio Atuba, a região de ocupação irregular é denominada Jardim Thalia. Na região norte da bacia as zonas de ocupação irregular se encontram menos concentradas, mas mesmo assim, se fazem presentes, principalmente, na região norte da área P14 e na região oeste da área P2, onde se encontram as ocupações da Vila Esperança e a Favela do Capotão.

Como exposto anteriormente, zonas de ocupação irregular tendem a ter uma menor cobertura na coleta e tratamento de esgotos resíduos sólidos, tornando estas zonas focos de poluição hídrica.

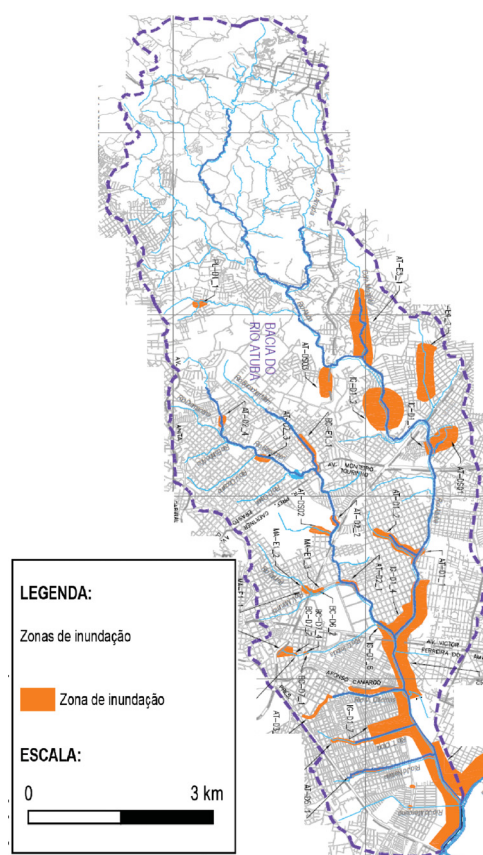
Tabela 6 – Distribuição das áreas de ocupação em cada área de influência

Ponto	Área total (ha)	Área de ocupação irregular (ha)	Proporção
P1	3.117,8	0,0	0,0%
P2	1.061,8	36,8	3,5%
P3	463,1	18,9	4,1%
P4	626,7	3,5	0,6%
P5	835,5	10,7	1,3%
P6	61,0	2,3	3,8%
P7	77,0	3,5	4,6%
P8	341,3	18,2	5,3%
P9	310,0	4,7	1,5%
P10	193,8	0,6	0,3%
P11	11,0	2,3	20,7%
P12	182,2	6,3	3,4%
P13	213,1	3,2	1,5%
P14	3.212,4	70,6	2,2%
P15	290,9	11,0	3,8%
P16	75,6	11,4	15,0%
P17	629,2	56,8	9,0%
P18	441,4	61,2	13,9%
P19	384,7	92,7	24,1%
P20	466,4	49,9	10,7%
<b>TOTAL</b>	<b>12994.9</b>	<b>464.5</b>	<b>3.6%</b>

Fonte: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

O escoamento das águas das chuvas sobre estas regiões com falhas sanitárias, além do carreamento de lixo e outras partículas devido às enchentes, influencia, grandemente, para a degradação da qualidade das águas dos rios urbanos. Como ilustrado na Figura 17, que apresenta as regiões sujeitas a enchentes na bacia do rio Atuba, as zonas de ocupação irregular apresentadas anteriormente estão localizadas em zonas de inundação, fazendo com que haja uma maior ação das suas influências na qualidade do rio Atuba.

Figura 17 – Distribuição das áreas susceptíveis à inundações na bacia do rio Atuba



FONTE: Adaptado de (CURITIBA, 2017),

As cidades que formam a bacia do rio Atuba também contam com diferenças na cobertura de saneamento básico, enquanto Curitiba aponta tratamento coletivo de esgoto (em ETEs mantidas pela Sanepar) em quase todo o esgoto urbano produzido, as outras cidades apresentam uma dependência muito maior de soluções individuais (como tanques sépticos residenciais), além de deixarem de coletar uma parcela muito maior de todas as águas residuárias produzidas nas suas respectivas zonas urbanas. A tabela 7 apresenta a distribuição do destino do esgoto produzido em cada um dos quatro principais municípios que formam a bacia do rio Atuba, além destes dados para o Brasil e o Paraná, para fins de comparação.

Tabela 7 – Distribuição da coleta e tratamento do esgoto nos municípios da bacia do rio Atuba

Local	População Urbana	Com coleta - Com tratamento (%)	Com coleta - Sem tratamento (%)	Sem Coleta - Sem tratamento (%)	Sol. Indi- vidual (%)
<b>Brasil</b>	169.780.605	43,45	18,2	26,33	12,03
<b>Paraná</b>	9.402.234	4,05	1,11	23,54	11,30
<b>Curitiba</b>	1.848.946	91,0	1,0	3,31	4,69
<b>Colombo</b>	216.803	45,98	0,0	32,81	21,21
<b>Pinhais</b>	124.528	72,82	0,0	12,60	42,79
<b>Alm. Ta- mandaré</b>	105.649	31,51	0,0	25,69	14,58

Fonte: Adaptado de (CURITIBA, 2017)

### 3.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização deste estudo, foi realizada uma coleta no rio Atuba, durante um período seco (em que não houveram eventos chuvosos por mais de uma semana anterior à coleta).

Foram realizadas análises de nutrientes (concentrações de nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e ortofosfato) por meio de métodos colorimétricos, de contaminantes emergentes por meio de método cromatográfico, de matéria orgânica por meio da análise quantitativa de carbono orgânico dissolvido (COD).

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Analítica (LEAQUA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, com exceção da análise de COD, que foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Neto (LBEAM), da Universidade Federal do Paraná.

Esta seção apresentará brevemente os métodos aplicados para a obtenção dos parâmetros estudados.

Em todos os pontos de coleta, foram determinadas as características de pH, condutividade, salinidade, potencial de oxi-redução, temperatura, além da saturação e concentração de oxigênio dissolvido por meio da sonda multiparâmetros Hanna HI 9828. Por meio do turbidímetro Hanna HI98703, a turbidez da água nos pontos de coleta foi determinada.

Assim que estes parâmetros iniciais foram determinados, com a utilização de

uma garrafa de *Van Dorn* de 5L, as amostras de água que seriam destinadas às amostras de nutrientes foram condicionadas em garrafas PET de 500ml (previamente descontaminadas em solução de ácido clorídrico 5% v/v). Adicionalmente, nos pontos P1, P3, P7, P10, P13, P15, P19 e P20, amostras de água foram acondicionadas em garrafas âmbar de 1L, que foram previamente descontaminadas com solução de detergente Extran 8%, para a análise dos contaminantes emergentes.

Os frascos foram armazenados em caixa térmica, protegidos da radiação solar e foram enviados para o laboratório após o término da campanha amostral. As amostras acondicionadas nas garrafas âmbar foram filtradas em membrana Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  e acidificadas a pH entre 2,5 e 3, logo na sua chegada.

### 3.3 ENSAIOS COLORIMÉTRICOS

Para a determinação da concentração dos nutrientes (Nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e ortofosfato) foram utilizados métodos colorimétricos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Todas estas análises consistem na inserção de reagentes em 5ml das amostras de água *in natura* e a consequente observação das diferentes absorbâncias por meio de um equipamento de espectrofotometria, em diferentes comprimentos de onda, dependente do substrato a ser analisado. O aparelho utilizado para todas as análises foi o espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50.

Para a determinação do nitrato e nitrito foi utilizado 0,2 ml de reagente colorido e analisada a leitura da absorbância a um comprimento de onda de 543 nm. Com a diferença de que antes da leitura da absorbância das amostras para o nitrato, estas foram passadas por uma coluna de cádmio pulverizado, que reduz o nitrato a nitrito. O resultado da concentração obtida do nitrito deverá ser subtraída da concentração determinada pelo nitrato, para se obter os valores diferenciados corretamente.

Para a determinação do nitrogênio amoniacal foi utilizado o método do fenol. Foram adicionadas às amostras, 0,2 ml de fenol, 0,2 ml de nitroprussiato de sódio e 0,5 ml de uma solução 4:1 de citrato alcalino e hipoclorito de sódio comercial. As absorbâncias foram analisadas no comprimento de onda de 640 nm.

Para a determinação de ortofosfato, foi utilizado o método do ácido ascórbico. O reagente utilizado foi uma solução 10:6:3:1 de ácido sulfúrico, ácido ascórbico, molibdato de amônio e tartarato de antimônio, respectivamente. Foram adicionados 0,8ml deste reagente à cada uma das amostras. A absorbância da solução foi medida a um comprimento de onda de 880 nm. Após obtidos os valores de absorbância de todas as amostras, estes foram confrontados a curvas de calibração, realizadas no dia anterior, para assim se relacionar a dependência da concentração dos substratos com a ab-

sorbância estipulada – Para o caso da absorbância de uma das amostras ser superior àquelas presentes nas curvas de concentração, diluições das amostras, utilizando-se água ultrapura como solvente, foram realizadas. Assim, os valores das concentrações dos nutrientes nas amostras puderam ser obtidos.

### 3.4 ENSAIO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

O ensaio de COD foi realizado no aparelho TOC-VCPH, da marca Shimadzu.

Prévio ao ensaio, as amostras foram acidificadas, com ácido sulfúrico, para que todas as formas de carbono inorgânico fossem transformadas em gás carbônico, que seria posteriormente, retirada das amostras por meio da purga.

Esta etapa é de grande importância pois o aparelho utilizado atinge apenas 680 °C. Este valor não é alto o suficiente para transformar alguns carbonatos presentes na água. Caso estes compostos não sejam devidamente decompostos, poderá haver uma superestimação da concentração de carbono orgânico na amostra (LEITHOLD et al., 2017). A purga ainda se faz de suma importância para a retirada de compostos nitrogenados que podem alterar os valores lidos.

### 3.5 ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS

Os métodos para a realização dos ensaios cromatográficos neste estudo foram descritos e validados por Ide (2014) e MIZUKAWA (2016).

Após a chegada das amostras dos pontos P1, P3, P7, P10, P13, P15 e P20 acondicionadas em garrafas âmbar no laboratório, estas foram filtradas em membrana Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . 1L de amostra filtrada foi medido em balão volumétrico e acidificados a pH inferior a 3, utilizando-se de ácido clorídrico.

Concomitantemente à acidificação, cartuchos de octadecilsilano (C18) foram pré-condicionados com 6 ml dos solventes: hexano, acetato de etila, metanol e água ultrapura, em sequência. Posteriormente, as amostras foram passadas pelos cartuchos, com auxílio de uma bomba de vácuo, em fluxo de 8 a 10 ml min<sup>-1</sup>. Com o substrato agora fixado na coluna de C18, três eluições seguidas com 6ml de acetonitrila, totalizando 18 ml de substrato que foi retroevaporado a 40°C e rediluído, novamente, em 1 ml de acetonitrila. Esta solução, pré-concentrada 1.000 vezes, foi então condicionada em vials de 2 ml. Estes compostos seriam, então, analisados aos equipamentos de cromatografia, tanto gasosa (GC) quanto líquida (HPLC).

Foram realizados dois métodos para a quantificação dos contaminantes emergentes nas amostras em cromatografia líquida (Fármacos 1 e 2).



Ambos os métodos de cromatografia líquida utilizaram o cromatógrafo Agilent modelo 1260, com bomba quaternária de 600 bar, detector com arranjo de fotodiodos, e coluna de C18 com 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro de partícula, 4,6 mm de diâmetro interno total e 25 cm de comprimento. As duas grandes diferenças entre o método Fármacos 1 e Fármacos 2 são: a proporção de acetonitrila para água ultrapura acidificada a pH 3 utilizada para a eluição isocrática (sendo 3:1 para Fármacos 1 e 1:1 para Fármacos 2) – foram injetados 5  $\mu\text{L}$  desta solução, a uma vazão de 1  $\text{ml min}^{-1}$ ; e, o tempo total de análise, sendo estes 7 e 12 minutos, respectivamente.

Por meio destas alterações nos métodos torna-se possível quantificar diferentes analitos, por meio da diferenciação dos comprimentos de onda observados em cada um dos processos.

No método de Fármacos 1, foi possível analisar a concentração de 4 diferentes analitos em dois comprimentos de onda diferentes: a 210 nm, foi possível analisar a concentração de ibuprofeno e fenoprofeno; a 274 nm, foi possível analisar a concentração de paracetamol e diclofenaco.

O método de Fármacos 2 possibilita a quantificação de 8 analitos diferentes na observação de 4 comprimentos de onda: a 230 nm, se quantificaria a concentração de ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS) e naproxeno; a 254 nm, cetoprofeno; a 273 nm, cafeína; e, a 280 nm (estradiol, etinilestradiol e estrona).

### 3.6 GEOESTATÍSTICA

Os variogramas e semivariogramas foram adquiridos por meio do software QGIS 3.4 Madeira (extensão SAGA, *System for Automatic Geographic Analyses*). Os parâmetros de entrada foram aqueles mensurados em laboratório para os 20 sítios de amostragem.

Devido à pequena quantidade de análises que empreguem métodos geoestatísticos para a modelagem da qualidade de águas fluviais, deu-se preferência ao modelo de Krigagem Ordinária, pois este foi o primeiro modelo de interpolação geoestatística aplicado, em detrimento da Krigagem Universal.

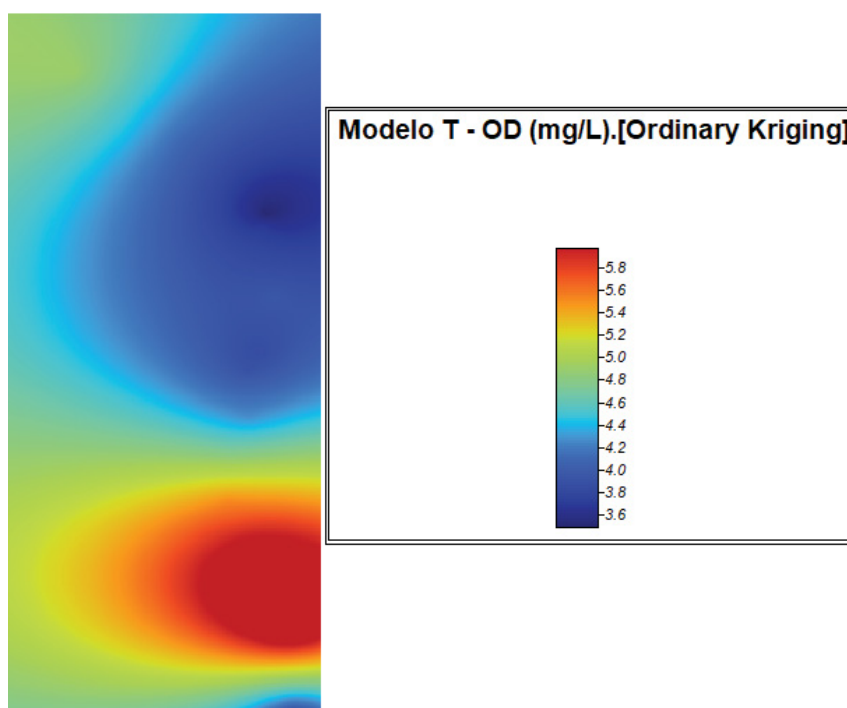
Mesmo que possivelmente houvessem diferentes métodos que proviessem resultados iniciais melhores (e.g. Gaussiano, esférico, polinomial ou exponencial), por razões de manutenção da simplicidade da modelagem, o método de regressão para geração de variogramas e semivariogramas escolhido foi o linear ( $a \cdot x + b$ ).

Apesar de existirem outros métodos de Krigagem ordinária (esférico, gaussiano, polinomial, exponencial, entre outros) foi analisada apenas a performance do método linear engessando-se assim a geoestatística realizada, mesmo que outros

métodos possam apresentar uma melhor representação. Tendo em vista que a validação e análise dos erros da interpolação resultante desta krigagem será realizada quando confrontado os dados interpolados com aqueles realmente amostrados de maneira determinística (por meio das correlações de Pearson e Spearman).

O produto da primeira análise, realizada pelo programa QGis, está exemplificado na figura 18. Como é possível observar, o comportamento da superfície interpolada é o objetivo do gráfico, em escala de cor, disponibilizado. Mas, já que a análise a ser realizada, além dos parâmetros de entrada medidos, é relativa apenas ao curso do rio, e não à bacia (superfície) como um todo, é necessário realizar a extração dos valores lineares representativos da relativos ao trajeto do Rio Atuba. A área gerada por este gráfico é determinado pelos valores máximos e mínimos de longitude e latitude do rio Atuba, ou seja, os pontos mais a noroeste e sudeste que abrangessem todo o curso do rio.

Figura 18 – Exemplo do produto inicial de análises de krigagem ordinária pelo *Qgis*



Fonte: O Autor (2020)

A superfície de Krigagem provida pelo software se limita a escalas de cores, diminuindo a capacidade de análise paramétrica dos resultados. Para contornar este problema, um *script* em linguagem *Python*, por meio da plataforma *Spyder*, foi elaborado. Este *script* recebe como entradas: a imagem, em formato .png, e os respectivos pixels que formam o curso do rio.

Para melhor representar o comportamento exposto pela Krigagem, com auxílio do programa de manipulação de imagens *open-source* GIMP (*GNU Image Manipu-*

lation Program) foram demarcados pontos de apoio a cada 200 metros, ao longo do curso do rio, novamente para aumentar a base de coordenadas de pixels que compunham o rio Atuba. Totalizando, então, 20 pontos amostrais e 86 pontos de apoio. Reitera-se que a definição destas estaca se deu apenas para contornar o problema da escala de cores.

Apesar da escala de cores apresentada pelo software impossibilitar a marcação paramétrica dos valores a olho nu, os valores calculados estão representados em função dos valores mínimos e máximos calculados e a sua relação com a matiz cromática (do inglês, *H, hue*). Os valores variam a um H de 6,4 à 239,5 - sendo estes as matizes representadas para os valores máximos e mínimos, respectivamente. Ou seja, o *script* criado é capaz de correlacionar por meio da matiz cromática os valores intermediários em cada um dos pixels selecionados na imagem produzida pelo software QGIS. Este *script*, nomeado HPLP4QGIS (do inglês, *Pixel-Hue Likeness to Parameters for QGIS*) se encontra no Anexo A.

Com o objetivo de analisar qual seria a melhor estratégia amostral, analisou-se por este método, a definição de diferentes grupos amostrais (com a retirada de alguns pontos estratégicos dentre os estudados, com exceção do cenário T - que conta com todos os pontos). O cenário T1 analisou apenas os pontos que contaram com análise de emergentes (P1, P3, P7, P10, P13, P15, P19, P20), e foi o único cenário que gerou também a distribuição da cafeína (já que conta com todas as amostras deste parâmetro).

Como o P20, que apresentou os maiores valores entre todos os parâmetros, além de apresentar a maior distância de isolamento entre os outros locais de amostra - Foram analisadas como a eliminação dos atributos neste local fossem retirados (Cenário A). Assim como quando a proximidade entre pontos era muito inferior a médio de 1 km por amostra (como nos pontos 7 (Cenário B), 8 (Cenário C) e 11 (Cenário D)). Outro ponto que foi analisada a retirada da base de dados foi o ponto P14 (Cenário E), que apresenta a maior área de drenagem não sendo, assim, condizente com as demais regiões estudadas. Para efeitos de confirmação, também foi efetuado o estudo com a exclusão do P15 (Cenário F), por este ser um ponto muito próximo à grande alteração do P14.

Para que se houvesse uma melhor compreensão sobre a influência de ambas as direções na transformação da linearidade fluvial, analisaram-se ainda casos em que foram-se retirados da base de dados original os pontos P1 (Cenário G), P1 e P2 (Cenário H), P1, P2 e P3 (Cenário I), P1 a P4 (Cenário J). Já que estes são os pontos que apresentam um maior destacamento longitudinal dos demais.

Ainda, de maneira a confirmar a relativa importância da densidade amostral, três cenários foram criados em que se eliminaram os pontos que se encontravam a

menos de 350, 700 e 1000 metros do ponto imediatamente à montante (Cenários K, L e M, respectivamente). Resultando nas exclusões de P6, P7, P11 e P14 (para o cenário K), P6, P7, P10, P11, P14, P16, P17 (para o cenário L) e P6, P7, P10, P11, P12, P13, P14, P15, P16, P17 e P19 (para o cenário M) - Com uma exclusão total de 4, 7 e 11 pontos amostrais simultaneamente em cada um destes cenários. Esta estrutura amostral tem o objetivo de determinar a robustez do método geoestatístico quanto à sobreposição de valores (além de analisar o comportamento deste com a inclusão de tão poucos pontos - quando comparados aos outros métodos) e está ilustrada na tabela 8, a seguir.

Tabela 8 – Características dos primeiros cenários gerados

<b>Cenário</b>	<b>Pontos excluídos</b>	<b>Qtde. de Pontos excluídos</b>
<b>T</b>	<i>Nenhum</i>	0
<b>T1</b>	P2, P4, P5, P6, P8, P9, P11, P12, P14, P16, P17, P18	12
<b>A</b>	P20	1
<b>B</b>	P7	1
<b>C</b>	P8	1
<b>D</b>	P11	1
<b>E</b>	P14	1
<b>F</b>	P15	1
<b>G</b>	P1	1
<b>H</b>	P1, P2	2
<b>I</b>	P1, P2, P3	3
<b>J</b>	P1, P2, P3, P4	4
<b>K</b>	P6, P7, P11, P14	4
<b>L</b>	P6, P7, P10, P11, P14, P16, P17	7
<b>M</b>	P6, P7, P10, P11, P12, P13, P14, P15, P16, P17, P19	11
<b>N</b>	P2, P4, P6, P8, P10, P12, P14, P16, P18, P20	10
<b>O</b>	P1, P3, P5, P7, P9, P11, P13, P15, P17, P19	10
<b>P</b>	P2, P3, P4, P5, P6, P7, P9, P10, P11, P12, P13, P14, P15, P16, P17	15

Fonte: O Autor (2020).

Ainda com o objetivo de analisar o impacto da densidade amostral, os cenários N e O seguiram apenas com os pontos de índices ímpares e pares, somente, respectivamente. Para analisar o comportamento da manutenção de pouquíssimos pontos,

o cenário P mantém apenas 5 pontos (P1, P8, P18, P19 e P20). Todos os cenários foram gerados com a mesma resolução de 783 dpi (6267x18135 pixels), com área de abrangência por todo o curso do rio, e com células a cada 3 metros.

Após a análise dos resultados preliminares, houve uma alteração na hipótese inicial da melhor amostragem para a geração das distribuições geoestatísticas que representem a qualidade da água superficial, regulando-se os pontos pela distribuição demográfica ao longo do curso do rio. Foram gerados 5 novos cenários dentro desta nova hipótese, com passos de 50, 80 e 100 mil habitantes totais (cenários Q, R e S, respectivamente), além de passos de mil e dois mil habitantes de regiões irregulares (cenários U e V, respectivamente). Tentou-se com estes cenários, alinhar a tendência de crescimento populacional à distância espacial, criando-se uma nova aproximação de estacionariedade (eliminando-se, assim, a tendência crescente não-condizente/proporcional à distância).

Os pontos excluídos por estes cenários estão ilustrado na tabela 9, a seguir.

Tabela 9 – Características dos demais cenários gerados

<b>Cenário</b>	<b>Pontos excluídos</b>	<b>Qtde. de Pontos excluídos</b>
<b>Q</b>	P3, P5, P7, P8, P9, P11, P12, P13, P15, P17, P19	11
<b>R</b>	P3, P4, P6, P7, P8, P10, P11, P12, P13, P15, P16, P17, P19	13
<b>S</b>	P2, P4, P5, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P15, P16, P17, P19, P20	14
<b>U</b>	P2, P4, P6, P7, P9, P10, P11, P13, P15	9
<b>V</b>	P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P13, P15	12

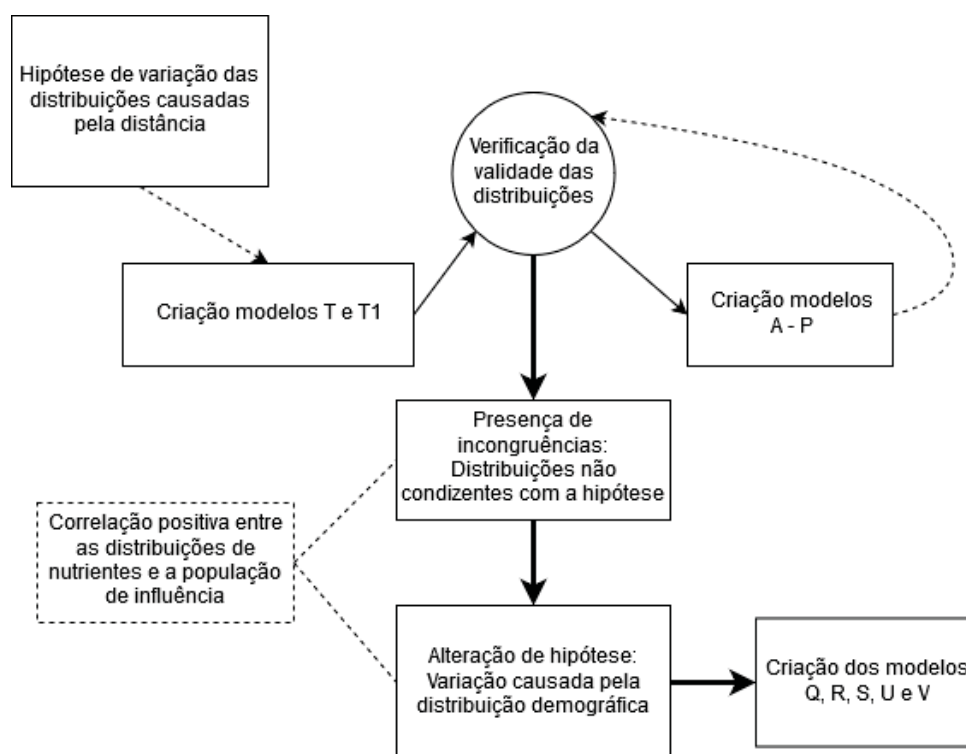
Fonte: O Autor (2020).

O procedimento realizado para criação dos cenários está ilustrado na Figura 19.

Para se analisar a conformidade da modelagem com os dados amostrados, foram utilizados três métodos, os coeficientes de correlação de Pearson (r) e de Spearman (S), assim como a distribuição da raiz quadrada do erro médio (do inglês, *root mean squared error* - RMSE).

De uma maneira resumida e simplificada estes modelos medem (cada um com suas especificidades) a relação entre duas distribuições e quanto, e como, estas séries de dados se comportam.

Figura 19 – Método para geração dos cenários estudados



Fonte: O Autor, (2020)

O coeficiente de correlação de Pearson (que varia de -1 (correlação negativa perfeita) a 1 (correlação positiva perfeita)) determina o quanto as alterações de uma das séries explica/justifica as alterações na outra, de maneira linear, adimensional e paramétrica (PUTH; NEUHÄUSER; RUXTON, 2014).

O coeficiente de correlação de postos de Spearman, assim como o  $r$  de Pearson, varia de -1 a 1. Esta é uma medida não-paramétrica que determina se a relação presente entre duas variáveis pode ser definida por uma função monotônica não-linear, ao medir as diferenças nas ordenações dos postos de ambas as distribuições (sendo esta a principal diferença entre os coeficientes de Spearman e Pearson). Tanto para Pearson, quanto para Spearman, quanto maior a proximidade do valor resultante destes coeficientes a zero, menor a correlação presente entre as duas séries de dados analisadas. Os valores de ambos coeficientes se tornam relativos devido a esta limitação, criando a vantagem da simplicidade (BARNETT, 2004). Para ter-se uma medida dos erros, não incluídos na sua tendência, foi utilizado o método das raízes quadradas do erro médio. Este processo consiste na soma do módulo da diferença entre duas séries de dados, logo, é possível determinar de uma maneira global como as distribuições divergem, sem as limitações de escalas relativas, ainda por se fazer em razão das unidades das distribuições. Logo, é possível analisar o erro em relação aos picos de ambas as distribuições, fornecendo mais informações que corroborem os coeficientes encontrados ( $r$  e  $S$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Resultados da coleta no rio Atuba

Nesta seção serão apresentados os resultados da coleta realizada no dia 02/04/2019. A seguir, a Tabela 10 apresenta os valores observados dos parâmetros físicos e químicos.

Tabela 10 – Distribuição dos parâmetros físicos e químicos do rio Atuba

Ponto	Temperatura °C	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}$ )	Turbidez (NTU)	Salinidade (mg $\text{L}^{-1}$ )	ORP $E^0(\text{V})$	TDS(mg $\text{L}^{-1}$ )
P1	19,2	7,3	366	27,5	0,2	24,1	0,2
P2	19,9	7,32	205	3	0,08	111	0,084
P3	19,1	7,62	278	8,27	0,15	-6	0,15
P4	19,1	7,8	282	6,35	0,15	-32	0,16
P5	19,2	7,7	282	3,79	0,15	-32	0,16
P6	19,4	7,88	279	9,14	0,15	-51	0,157
P7	19,5	7,75	283	3,75	0,15	-56	0,157
P8	19,6	7,9	289	3,15	0,15	-61	0,161
P9	19,9	7,8	288	3,06	0,15	-69,2	0,159
P10	21	7,48	297	4,47	0,15	-39,6	0,161
P11	20,7	7,68	295	3,01	0,15	-37	0,161
P12	20,9	7,75	298	3,82	0,15	-65	0,161
P13	22,3	7,59	297	3,63	0,15	-26	0,156
P14	21,8	7,53	308	2,8	0,16	-32	0,164
P15	22,8	7,58	320	30,5	0,161	-25,4	0,167
P16	23,2	7,59	320	43,5	0,166	-34	0,167
P17	23,8	7,69	347	15,2	0,17	-35,1	0,179
P18	23,4	7,64	323	9,3	0,16	-48	0,163
P19	24,1	7,98	321	5,38	0,16	-67	0,164
P20	23,8	6,61	568	19,2	0,28	-48	0,29

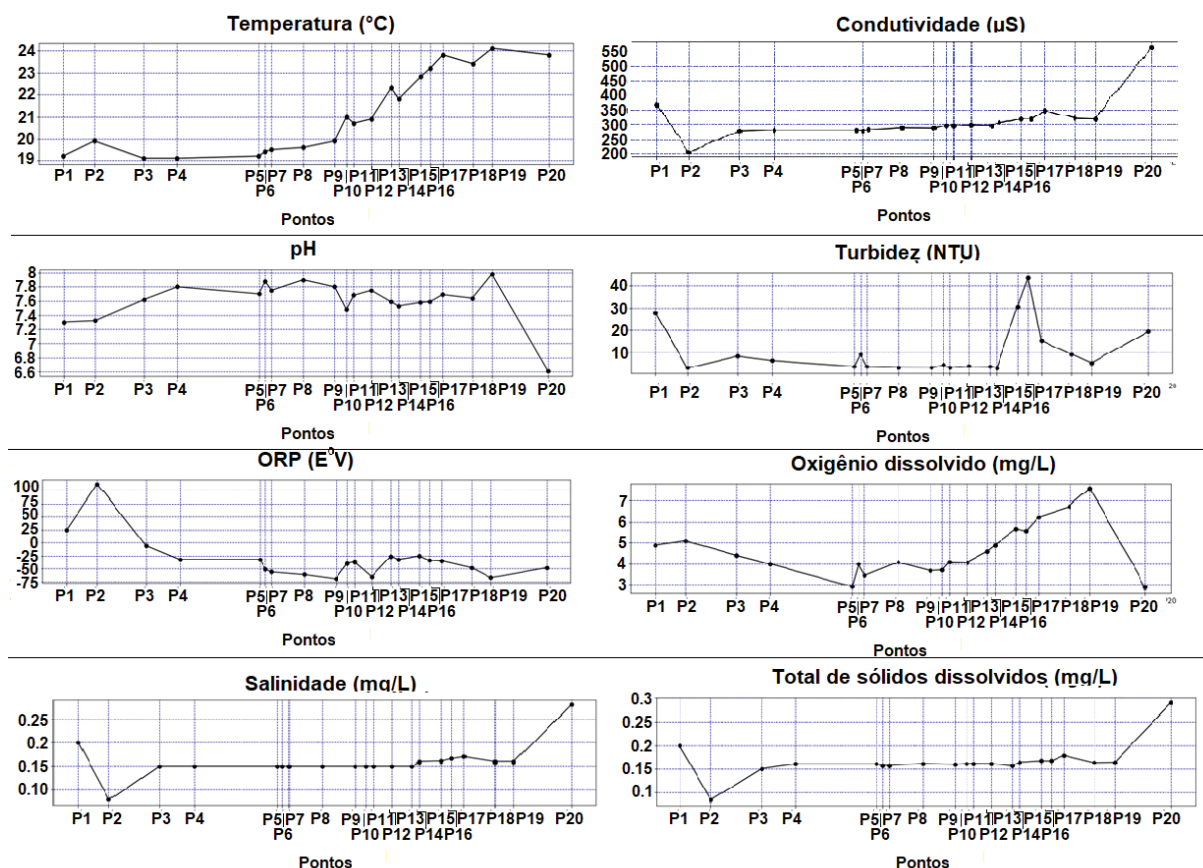
Legenda: pH - potencial hidrogeniônico; ORP - Potencial de oxi-redução;

TDS - Total de Sólidos Dissolvidos;  $\mu\text{S}$  = microSiemens



A figura 20 ilustra os valores demonstrados na Tabela 10, referente aos parâmetros físicos e químicos mensurados durante a coleta.

Figura 20 – Parâmetros físicos e químicos no rio Atuba



Os parâmetros físicos e químicos da água apresentam uma significativa variação entre os dois últimos pontos coletados, P19 e P20. Isto é devido à descarga de efluentes da ETE Atuba Sul.

A concentração de oxigênio dissolvido ao longo do rio apresentou comportamento peculiar. A água apresentou uma concentração próxima a  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de OD próximo à nascente. Entre os pontos P2 e P5, a concentração de OD apresentou uma tendência linear de diminuição, até chegar no P5 (concentração de  $2,91 \text{ mg L}^{-1}$ ), em que há a inflexão da tendência. O rio, então, apresenta uma propensão à recuperação do OD, até o penúltimo ponto, P19, algumas centenas de metros à montante da zona de descarga da ETE Atuba Sul, onde apresenta concentração quase idêntica àquela mensurada no ponto P5 ( $2,88 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esta concentração de OD é limitante para o desenvolvimento de peixes neste trecho rio (ESTEVES, 2011).

A condutividade, turbidez, salinidade e concentração de sólidos totais dissolvidos das amostras apresentaram comportamentos semelhantes. A primeira amostra coletada (P1) apresentou um primeiro pico, seguido de uma pequena diminuição entre

os próximos dois locais de coleta. As amostras seguiram com os valores destes parâmetros relativamente estáveis até a entrada dos efluentes da ETE Atuba Sul, quando todos os parâmetros apresentaram uma alta considerável. A condutividade e turbidez apresentaram um pico em cada parâmetro, negativo e positivo, respectivamente, às proximidades do ponto P16. Esta variação pode ser devida à entrada de um canal de drenagem de médio porte próximo a este ponto, que alteraria as características de condutividade da água e aumentaria o aporte de material suspenso, mesmo não tendo ocorrido eventos chuvosos nos últimos 5 dias anteriores à coleta.

As distribuições de nutrientes ao longo do rio Atuba estão descritas na tabela 11, a seguir.

Tabela 11 – Distribuição dos nutrientes no rio Atuba

Ponto	OD (mg L <sup>-1</sup> )	N-Amon (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	COD (mg L <sup>-1</sup> )
P1	4,88	0,11	1,51	4,57	0,38	4,050
P2	5,09	0,22	1,60	5,54	0,42	-
P3	4,41	0,24	1,60	6,28	0,45	4,643
P4	3,99	1,76	1,89	5,27	0,54	-
P5	2,91	2,07	2,26	5,69	0,59	-
P6	3,98	2,26	3,35	6,04	0,59	-
P7	3,44	2,16	3,40	6,14	0,61	4,662
P8	4,08	2,57	3,29	5,14	0,65	-
P9	3,67	2,49	3,27	5,03	0,66	-
P10	3,71	2,33	3,26	4,79	0,66	6,25
P11	4,09	2,96	3,19	4,53	0,66	-
P12	4,07	2,93	3,17	4,50	0,72	-
P13	4,59	3,32	3,17	4,50	0,74	5,753
P14	4,88	3,21	3,30	4,77	0,72	-
P15	5,67	3,25	2,86	5,07	0,72	6,416
P16	5,56	3,28	2,84	4,56	0,68	-
P17	6,25	3,63	2,78	3,90	0,70	-
P18	6,73	3,30	2,93	3,68	0,70	-
P19	7,57	3,22	2,73	3,66	0,70	6,341
P20	2,88	8,87	1,07	0,22	0,87	9,241

Legenda: OD - Oxigênio Dissolvido; N-Amon - Nitrogênio Amoniacal; NO<sub>3</sub> - Nitrato; NO<sub>2</sub> - Nitrito; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - Ortofosfato; COD - Carbono Orgânico Dissolvido

O pH das amostras permaneceu básico, variando entre 7,3 e 7,98 entre os primeiros 19 pontos. Este parâmetro sofreu forte alteração após a descarga de efluente

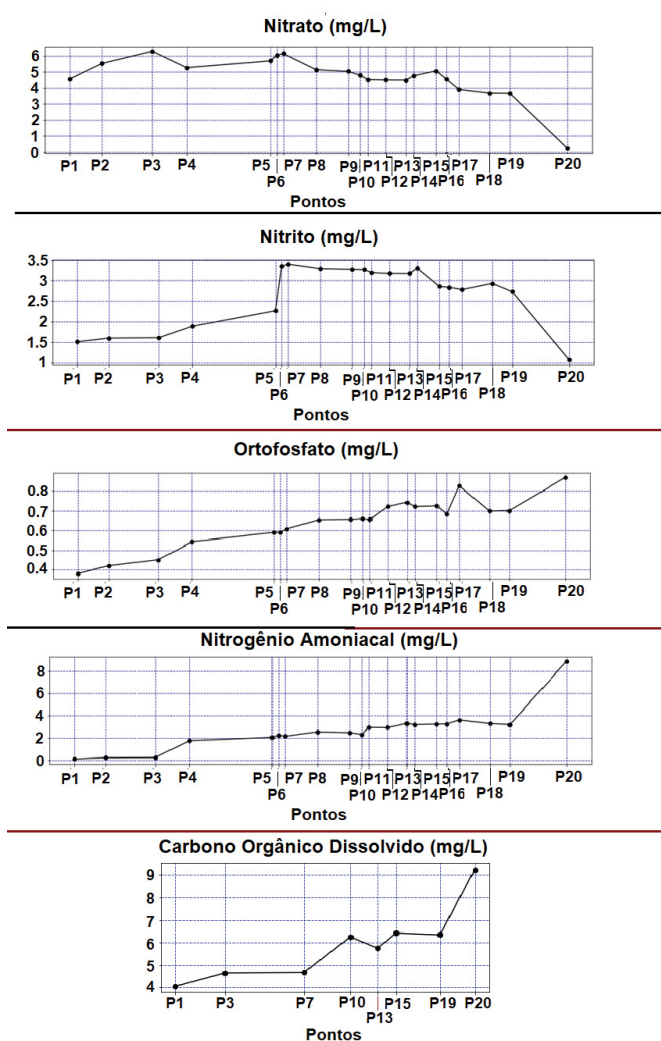
da ETE, quando a amostra de água se tornou ácida, chegando 6,61. Assim, é possível inferir que as águas residuárias tratadas por esta estação são ácidas.

A variação no potencial de oxirredução apresentou que os primeiros dois pontos são os únicos que apresentam características oxidativas, enquanto todos os outros locais amostrados apresentam águas com características redutivas.

O único parâmetro físico que não apresentou grande variação entre os pontos P19 e P20 foi a temperatura, o seu aumento contínuo ao longo do curso do rio, é devido ao horário em que as coletas foram realizadas, tendo seu início próximo às 7 horas da manhã (P1) e seu encerramento, próximo às 11 da manhã (P20), e o consequente aumento na intensidade de radiação solar e temperatura do ar.

A figura 21, a seguir, ilustra os valores demonstrados pela Tabela 11, com relação às concentrações dos nutrientes analisados.

Figura 21 – Concentração dos nutrientes no rio Atuba



Dentre os nutrientes estudados, apenas o COD foi analisado em menos pontos

do que os demais. Enquanto o comportamento dos complexos nitrogenados inorgânicos e do ortofosfato foi estudado em 20 pontos ao longo do rio, o COD foi mensurado em apenas 8, assim como foi realizado para os contaminantes emergentes.

O comportamento do COD nas amostras demonstrou que houve um aporte contínuo de matéria orgânica carbonácea por toda a extensão do rio. Mesmo próximo à nascente, a água já apresentava uma concentração relativamente grande ( $4,05 \text{ mg L}^{-1}$ ). Houve um crescimento contínuo durante o curso do rio (com uma pequena diminuição entre os pontos P15 e P19), mas, ainda é fortemente perceptível a influência da vazão efluente da ETE Atuba Sul na carga de carbono no rio, criando o pico de concentração de COD à jusante ( $9,241 \text{ mg L}^{-1}$ ), um aumento de mais de 45% em relação ao ponto à sua montante.

O grande aumento de matéria orgânica no curso, exposto pelo aumento da concentração de COD, pode expor uma das razões para a diminuição brusca de OD após o aporte da ETE Atuba Sul.

O nitrogênio amoniacal, um dos fatores que mais podem ser relacionados à influência antrópica em corpos hídricos, apresentou um aumento contínuo de concentração ao longo do curso do rio. Mesmo na nascente, já está presente, mesmo que em baixa concentração, o que aponta para efeitos deletérios de influência humana prévios ao ponto P1, por contaminação da água subterrânea, descarga de esgoto clandestino muito próximo ou na nascente, ou efeito do escoamento superficial sobre a região.

Ao longo do rio, a concentração de nitrogênio amoniacal apresenta uma tendência de alta moderada. Manifestando a maior alteração (desconsiderando a alteração causada pela ETE entre o P19 e P20) entre os pontos P3 e P4, em que a concentração salta de  $0,235 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1,764 \text{ mg L}^{-1}$ , uma alteração de  $1,529 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, a concentração presente no ponto P4 é 7,5 vezes maior do que a apresentada no ponto localizado 1,47 km à sua montante. Pode-se, então, inferir a presença de uma pressão poluidora entre estes pontos.

A concentração de nitrato no P1 já se encontra alta ( $4,57 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que aponta para um significativo aporte de matéria nitrogenada na região anterior a este ponto. Após o primeiro ponto, o nitrato apresenta uma pequena alta (chegando a  $6,28 \text{ mg L}^{-1}$  no P3), demonstrando um contínuo aporte de matéria nitrogenada no curso do rio. Com a demanda maior por oxigênio para a realização da decomposição da matéria orgânica afluente, a concentração de nitrato começa a perceber uma queda a partir do ponto P7. O nitrato apresenta sua menor concentração à jusante da ETE Atuba Sul, quando a maior demanda de oxigênio transforma este composto, que conta com átomos de oxigênio, em compostos não-oxigenados.

Quanto aos pontos P19 e P20, entre os quais está localizada a ETE Atuba Sul,

denotasse que como o principal processo de tratamento realizado nesta estação é anaeróbio (que não remove o nitrogênio, apenas transforma suas formas oxidadas em sua forma amoniacal), o grande aumento na concentração de nitrogênio amoniacal, além de COD, no rio, a jusante do aporte da ETE, denota a possibilidade de ineficiência nos processos terciários nesta. Tornando este ponto um grande foco de aporte de matéria orgânica e nitrogenada.

O comportamento da concentração de nitrito ao longo do curso do rio se apresenta de maneira peculiar. Nas cinco primeiras amostras, o crescimento na concentração é linear e brando, enquanto entre os pontos P5 e P6, a concentração deste composto aumenta de  $2,262 \text{ mg L}^{-1}$  a  $3,347 \text{ mg L}^{-1}$  (um aumento de quase 48%), devido a este comportamento, é possível inferir que há a injeção de matéria nitrogenada no corpo hídrico entre estes pontos, que estão localizados a uma distância de apenas 270 metros.

A concentração de  $\text{NO}_3^-$  se mantém nesta faixa até o ponto P15, em que uma primeira fraca tendência de baixa é apresentada, se mantendo até a interferência do efluente da ETE Atuba Sul, em que a concentração de nitrato varia de  $2,731 \text{ mg L}^{-1}$ , no P19, a  $1,069 \text{ mg L}^{-1}$ , no P20. Uma queda de mais de 60% da concentração deste composto. Assim como se passa com o nitrito, a concentração deste composto tende a diminuir em regiões muito poluídas, devido a perda de átomos de oxigênio, por razão da atividade microbiótica de decomposição da matéria orgânica.

A concentração de ortofosfato ao longo do rio apresenta um crescimento constante, com exceção do trecho entre os pontos P19 e P20, em que, como todos os outros nutrientes, a alteração no ambiente aquático causada pelo deságue dos efluentes da ETE Atuba Sul, interfere nas concentrações deste nutriente.

O ortofosfato presente na proximidade da nascente é provavelmente de origem alóctone, pelo fato de haver apenas 260 metros entre o P1 e a nascente. Assim como a presença de nitrogênio amoniacal, a quantidade de ortofosfato nesta região inicial pode ser devida a intrusão de esgotamento clandestino, contaminação das águas subterrâneas ou pela contaminação das águas de escoamento superficial.

As Tabelas 12 e 13, a seguir, apresentam os valores obtidos nos pontos P1, P3, P7, P10, P13, P15, P19 e P20 dos contaminantes emergentes farmacológicos e hormônios sexuais femininos, respectivamente.

Tabela 12 – Distribuição de fármacos no rio Atuba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Ponto	CAF	AAS	AS	NAP	CET	DIC	IBU	PAR
<b>P1</b>	0,639	0,375	0,40	<LD	<LD	1,990	0,145	<LD
<b>P3</b>	0,642	0,345	0,010	<LD	<LD	1,916	0,364	<LD
<b>P7</b>	1,007	0,401	2,494	<LD	<LD	3,290	3,396	<LD
<b>P10</b>	1,186	<LQ	2,245	<LD	<LD	1,811	2,047	<LD
<b>P13</b>	3,124	<LQ	2,118	<LD	<LD	2,494	3,400	<LQ
<b>P15</b>	4,087	<LQ	1,816	<LD	<LD	2,558	1,323	0,840
<b>P19</b>	7,167	<LQ	1,917	<LD	<LD	2,667	3,25	<LQ
<b>P20</b>	8,522	0,114	<LQ	0,333	0,174	0,899	2,475	0,373

Legenda: CAF - Cafeína; AAS - Ácido Acetilsalicílico; AS - Ácido Salicílico;  
 NAP - Naproxeno; CET - Cetoprofeno; DIC - Diclofenaco; IBU - Ibuprofeno  
 PAR - Paracetamol; LD - Limite de detecção; LQ - Limite de Quantificação

Tabela 13 – Distribuição de hormônios no rio Atuba ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

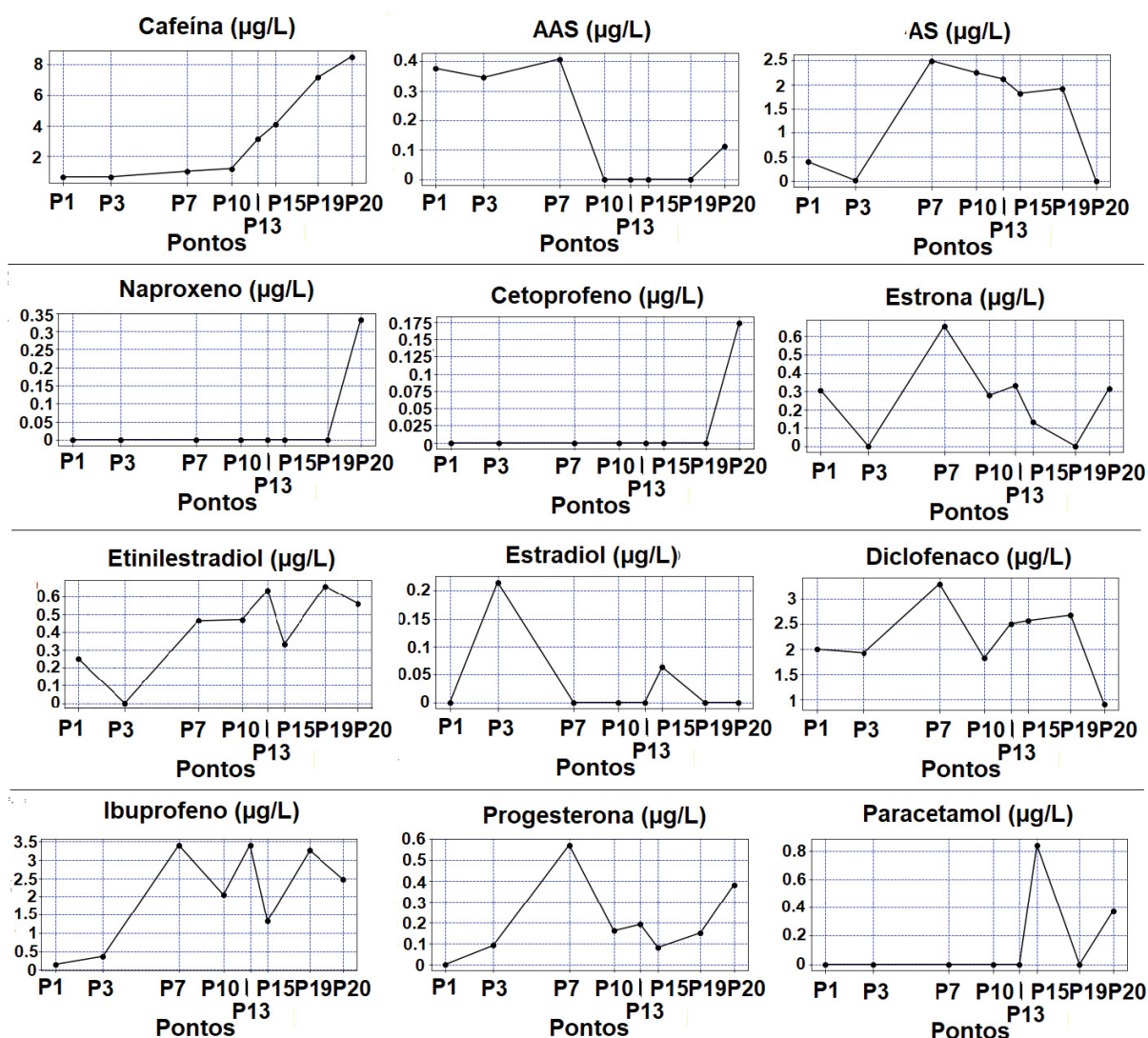
Ponto	E1	EE1	E2	PROG
<b>P1</b>	0,307	0,248	<LD	<LD
<b>P3</b>	<LD	<LQ	0,215	0,090
<b>P7</b>	0,656	0,464	<LQ	0,571
<b>P10</b>	0,276	0,471	<LD	0,159
<b>P13</b>	0,329	0,633	<LQ	0,191
<b>P15</b>	0,131	0,332	0,063	0,080
<b>P19</b>	<LQ	0,657	<LQ	0,149
<b>P20</b>	0,314	0,559	<LQ	0,381

Legenda: E1 - Estrona; EE1 - Etinilestradiol;  
 E2 - Estradiol; PROG - Progesterona.

A figura 22, a seguir, ilustra os valores apresentados nas Tabelas 12 e 13 referentes às concentrações de contaminantes emergentes ao longo do rio Atuba.



Figura 22 – Concentração dos contaminantes emergentes no rio Atuba



A cafeína, um dos principais indicadores químicos de contaminação antrópica em um corpo hídrico (KURISSERY et al., 2012; MIZUKAWA et al., 2019), esteve presente em todos os pontos medidos, mesmo naquele que se encontra a apenas 260 metros da origem do rio. Até o ponto P10, a concentração se manteve inferior, ou muito próxima, a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , apresentando uma taxa de crescimento de concentração pequena, após este percurso, a taxa de crescimento da concentração aumenta - criando dois momentos diversos de crescimento linear da concentração com relação à distância da nascente.

A cafeína, devido ao seu tempo de meia-vida, tende a ser tratada em estações de tratamento de esgotos, mas, nas amostras analisadas, a sua concentração aumentou após a ETE Atuba Sul (MIZUKAWA, 2016). Este fato aponta para a contínua contaminação por águas residuárias domiciliares do rio Atuba, nesta região.



A presença de AAS nos pontos P1, P3 e P7, denota, novamente, a introdução de esgoto doméstico nesta região. Após este percurso, a concentração de AS, o metabólito principal do AAS, se apresenta em maior concentração, enquanto a concentração da molécula parental se torna não-detectável até a nova inserção de água residuária proveniente da ETE, no ponto P19.

O comportamento deste anti-inflamatório, e seu metabólito, pode ser justificado pela injeção contínua de efluentes contendo este contaminante desde as partes iniciais do rio. A falta de detecção da molécula parental após o P10 não diminui a probabilidade da introdução de mais esgotos não tratados, mas, apenas que, possivelmente, os esgotos injetados neste percurso do rio já se encontraram sem contato humano há mais de 30 minutos, quando já havia predominância de Ácido Salicílico no ambiente, fruto da contaminação prévia por Ácido Acetilsalicílico (HAN et al., 2018).

O novo crescimento na concentração de AAS após a ETE Atuba Sul denota falta de tratamento suficiente nesta estação, ou, nova injeção de efluente doméstico no rio, na região de ocupação irregular localizada próxima ao P20.

Tanto o Naproxeno quanto o Cetoprofeno apresentaram concentrações quantificáveis apenas após a vazão da ETE, denotando novamente a possibilidade de nova inserção de esgoto clandestino, ou de ineficácia no tratamento desta estação.

Estes anti-inflamatórios sofrem diferentes processos de metabolização, enquanto o cetoprofeno é quase que integralmente metabolizado no corpo humano, mais da metade da dose de naproxeno é excretada sem alteração (GRENNI et al., 2013; RANGASAMY et al., 2018). Ainda, o tempo de degradação destes medicamentos no ambiente, também diferem grandemente, algumas horas para o cetoprofeno e questão de semanas para o naproxeno (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015). Mesmo com características muito distintas entre si, estes compostos apresentaram um comportamento muito semelhante. Isto pode ser justificado por dois fatores: a baixa popularidade de uso de ambos anti-inflamatórios e a possível acumulação de grandes cargas destes fármacos na ETE, devido a coleta e acumulação de esgotos em uma região maior.

Foram detectadas concentrações tanto de diclofenaco quanto de ibuprofeno em todos os locais amostrados, em níveis consideráveis. Enquanto a concentração inicial de ibuprofeno nas zonas iniciais (P1 e P3) apresentam valores relativamente baixos ( $0,145\mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,364\mu\text{g L}^{-1}$ ), o diclofenaco já apresenta, nos mesmos pontos, concentrações consideráveis ( $1,990\mu\text{g L}^{-1}$  e  $1,916\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente). Ambos os compostos apresentam uma grande tendência de alta entre P3 e P7, saltando para  $3,396\mu\text{g L}^{-1}$  e  $3,290\mu\text{g L}^{-1}$ , para ibuprofeno e diclofenaco, respectivamente (a concentração de diclofenaco neste ponto é o máximo entre todas as amostras). Após este local, uma pequena baixa é percebida em ambos os compostos. Após a intrusão dos efluentes da ETE ambos os contaminantes apresentam concentrações mais bai-

xas que à montante, devido, principalmente, à capacidade de degradação em ETEs destes compostos (XU et al., 2012), logo não gerando um aporte maior no corpo hídrico.

Ao avaliar, criticamente, os dados expostos nesta seção, alguns itens se destacam como objetos para discussão.

Mesmo a primeira amostra coletada, que se localiza a apenas 260 metros da nascente do rio Atuba, já conta com concentrações de nitrogênio amoniacal ( $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ ), AAS ( $0,375 \mu\text{g L}^{-1}$ ), AS ( $0,400 \mu\text{g L}^{-1}$ ), diclofenaco ( $1,990 \mu\text{g L}^{-1}$ ), ibuprofeno ( $0,145 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e cafeína ( $0,639 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A existência destes compostos neste ponto apontam que, mesmo nas suas disposições iniciais, a qualidade da água do rio Atuba se encontra deteriorada. A contaminação neste ponto pode apontar para possíveis fontes de lançamento de esgotos não tratados logo na nascente, argumento reforçado pela presença de cafeína, um composto de origem exclusivamente humana. Ainda existe a possibilidade de contaminação da água subterrânea que abastece o curso d'água.

Concentrações de HSFs foram detectados em todos os pontos amostrados. Etinilestradiol, o único hormônio sintético estudado, foi o composto que apresentou maiores concentrações ao longo do rio, chegando ao pico máximo de  $0,657 \mu\text{g L}^{-1}$  no P19, e apresentando concentração não-quantificável apenas no P3. O único ponto que apresentou concentrações, simultaneamente, de todos os HSFs estudados foi o P15.

O estradiol foi o hormônio que apareceu em menos amostras, apenas no P3 e P15, e em baixas concentrações ( $0,215 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente).

Etinilestradiol e estrona foram detectados em relativas altas concentrações mesmo no ponto mais próximo à nascente ( $0,248 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,307 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), compreendendo, novamente, uma contaminação prévia a este ponto. O uso destes compostos (em especial o etinilestradiol, um hormônio sintético) pela população é devido à sua aplicação em pílulas contraceptivas, assim como em tratamentos de reposição hormonal feminina.

Com exceção do estradiol (que é detectada apenas em P3 e P15), os hormônios apresentam queda considerável na sua concentração entre os pontos P13 e P15. Este fator pode ser explicado pela entrada do principal afluente do rio Atuba, o rio Bacacheri, no ponto P14, aumentando a vazão, diluindo os HSFs, e introduzindo ao sistema, novos compostos, provenientes da bacia deste rio.

Estudos anteriores realizados nas bacias da RMC (MIZUKAWA, 2016), detectaram concentrações próximas de hormônios no rio Atuba, assim como concentrações muito superiores no rio Belém e Palmital (outros afluentes importantes do rio Iguaçu).

Outro aspecto que é caracterizado por todos os HSF, excetuando o estradiol, é o aumento considerável na concentração entre os pontos P3 e P7. À jusante, as concentrações de estrona e progesterona são as maiores dentre os locais amostrados. As concentrações de etinilestradiol e estrona, que à montante apresentavam valores não-quantificáveis ou não detectáveis, respectivamente, apresentaram as maiores variações dentre todos os HSFs em qualquer amostra, um salto de  $0,464 \mu\text{g L}^{-1}$  para o etinilestradiol e  $0,656 \mu\text{g L}^{-1}$  para a estrona. Estes valores denotam um grande aporte de compostos hormonais nesta região.

Após a ETE Atuba Sul, a estrona e progesterona, apresentaram em maiores concentrações, enquanto o estradiol continuou não apresentando concentração quantificável, e o etinilestradiol sofreu pequena baixa. Este comportamento pode ser devido ao maior tempo de deterioração dos hormônios naturais (estrona, estradiol, progesterona) contra o etinilestradiol, que pode ser retirado quase integralmente pelo tratamento anaeróbio em estações de tratamento (CARACCILO; TOPP; GRENNI, 2015).

A presença de quantidades consideráveis de ortofosfato próximo ao mesmo ponto inicial, representando 43% da concentração máxima encontrada ao longo de todo o curso. Esta presença denota parte de contaminação presente no primeiro local de coleta é de origem pedogênica e alóctone (TUNDISI; TUNDISI, 2011). Logo, o primeiro ponto além de apresentar contaminação antrópica, apresenta contaminação proveniente do escoamento superficial sobre a zona de influência prévia ao P1, podendo receber aporte de alguma pequena produção rural não registrada.

Com exceção dos contaminantes emergentes que não apresentaram concentrações quantificáveis em diversos pontos, todos os micropoluentes apresentaram uma grande alta de concentração na região do P7. Complementando a estes dados, o aumento acentuado na concentração de nitrito entre o P6 e P7, é possível justificar este comportamento como resultado do aporte de esgoto doméstico não tratado, contando com uma grande quantidade de matéria nitrogenada, muito próximo ao local em que a coleta P7 foi realizado.

Assim como o P7 apresentou uma alta considerável na concentração de micropoluentes, no P15 as concentrações de múltiplos contaminantes sofrem uma modesta baixa. Este comportamento pode ser explicado pelo aporte da vazão do rio Bacacheri ao rio Atuba, diluindo os contaminantes. Mas, pelo aumento da concentração de cafeína, é possível notar que mesmo a vazão do rio Bacacheri diluir a maioria dos micropoluentes estudados, este ainda se encontra contaminado por esgotos domésticos, argumento reforçado ainda pela alta na concentração de paracetamol.

Ou seja, estes resultados demonstram que a diluição dos contaminantes, causada pelo aporte da vazão do rio Bacacheri, é contrabalanceada pela contaminação deste rio, que apresenta uma área de influência com características sociais diferentes

daquelas presentes no restante do curso do rio.

Como concentrações de cafeína e nitrogênio amoniacal foram detectadas em todas as amostras, a uma taxa continuamente crescente, é possível inferir a grande pressão antrópica exercida pela população residente da bacia hidrográfica ao longo de todo o curso do rio.

Apesar da pressão antrópica realizada ao longo de todo rio, a grande diminuição na concentração de oxigênio dissolvido (e a consequente baixa na concentração dos compostos nitrogenados que contêm oxigênio), grande aumento na concentração de nitrogênio amoniacal, carbono orgânico dissolvido, ortofosfato, assim como o indicador de químico de influência antrópica, a cafeína, assim como o aparecimento, pela primeira vez, de concentrações quantificáveis de dois contaminantes emergentes, i.e. naproxeno e cetoprofeno, é possível notar a grande pressão exercida pela ETE Atuba Sul no rio Atuba. A degradação da qualidade da água do rio que acontece na região da descarga dos efluentes desta instalação destoa grandemente do comportamento notado em todo o resto do corpo hídrico. Esta deterioração ainda é apoiada pela situação social em que a maior parte da população desta região se encontra (em habitações de ocupação irregular).

As tabelas 14, 15 e 16, a seguir, resumem os resultados observados em outros estudos realizados na RMC para as concentrações de fármacos, e cafeína.

Tabela 14 – Resultados de outros estudos sobre a concentração de fármacos em rios da RMC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Estudo	Parâmetro Rio	CAF		AAS		AS		DIC	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
IDE, 2014	Atuba	0,38	22,32	0,14	18,7	0,25	1,18	n.a.	n.a.
	Palmital	0,07	6,01	0,12	1,40	0,24	0,67	n.a.	n.a.
	Iraí	0,28	3,66	*	*	*	0,21	n.a.	n.a.
	Belém	0,10	59,81	0,16	8,57	0,12	1,55	n.a.	n.a.
	Barigui	0,88	18,92	0,51	2,26	0,11	0,21	n.a.	n.a.
BREHM, 2016	Barigui	0,61	5,64	*	1,65	0,23	31,85	0,23	1,40
MIZUKAWA, 2016	Atuba	0,07	6,51	0,01	0,37	0,11	2,50	0,01	4,88
	Palmital	0,07	4,58	*	0,26	0,02	2,62	0,26	2,01
	Belém	2,49	23,08	0,21	19,11	0,11	6,29	0,11	4,13

Legenda: CAF - Cafeína; AAS - Ácido Acetilsalicílico; AS - Ácido Salicílico; DIC - Diclofenaco;

\* - Abaixo do limite de quantificação; n.a. - não analisado;

As concentrações apresentadas pelos estudos descritos na tabela 14 apresentam congruências com os resultados observados.

Em especial, MIZUKAWA (2016) detectou concentrações máximas de cafeína no rio Atuba muito próximas à detectada por este estudo ( $6,51 \mu\text{g L}^{-1}$  contra  $8,522 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Apesar dos demais estudos apresentarem grande variância entre os máximos e mínimos, ainda se observa em Ide (2014) uma concentração mínima ainda detectável e quantificável de cafeína no curso do rio Atuba. A concentração de cafeína no rio Belém apresentou concentrações máximas globais de cafeína em ambos os estudos apresentados que estudaram este corpo hídrico (fato que será recorrente nas análises), com concentrações de  $59,81$  e  $23,08 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabela 15 – Resultados de outros estudos sobre a concentração de fármacos em rios da RMC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Estudo	Parâmetro Rio	IBU		NAP		CET		PAR	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
IDE, 2014	Atuba	n.a.	n.a.	0,18	0,42	0,28	1,58	n.a.	n.a.
	Palmital	n.a.	n.a.	*	*	*	*	n.a.	n.a.
	Iraí	n.a.	n.a.	*	0,08	*	0,10	n.a.	n.a.
	Belém	n.a.	n.a.	0,04	0,64	0,49	2,54	n.a.	n.a.
	Barigui	n.a.	n.a.	0,06	0,30	0,09	0,55	n.a.	n.a.
BREHM, 2016	Barigui	*	*	*	0,22	*	0,60	0,29	1,38
MIZUKAWA, 2016	Atuba	0,06	9,72	0,10	0,49	0,05	1,83	0,01	12,89
	Palmital	0,13	5,90	0,09	0,27	*	*	0,11	3,33
	Belém	0,54	9,87	0,25	0,88	0,04	0,76	1,34	94,68

Legenda: IBU - Ibuprofeno; NAP - Naproxeno; CET - Cetoprofeno; PAR - Paracetamol;

\* - Abaixo do limite de quantificação; n.a. - não analisado;

Ide (2014) encontrou concentrações máximas, no rio Atuba, de AAS e cetoprofeno muito acima ( $18,7 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1,58 \mu\text{g L}^{-1}$ ), de AS, abaixo ( $1,18 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e de Naproxeno e Cetoprofeno próximas ( $0,42$  e  $1,58 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) daquelas observadas por este estudo. Enquanto Mizukawa (2016), detectou concentrações máximas de diclofenaco, ibuprofeno, cetoprofeno e paracetamol acima ( $4,88$ ,  $9,72$ ,  $1,83$  e  $12,89 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente) e de AAS, AS e Naproxeno próximas àsquelas detectadas ( $0,37$ ,  $2,50$  e  $0,49 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), sendo que nenhuma máxima detectada foi inferior as deste estudo.

O rio Belém apresentou concentrações altas de contaminação ao longo dos estudos, como sua bacia é mais povoada (CURITIBA, 2019), existe a implicação deste sofrer maiores pressões antrópicas ao longo do seu curso. O contrário é verdadeiro para os rios Palmital, Iraí e Barigui - que apresentaram menores concentrações de contaminantes ao longo de seus cursos.

Tabela 16 – Resultados de outros estudos sobre a concentração de hormônios em rios da RMC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Estudo	Parâmetro Rio	E1		E2		EE1	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max
IDE, 2014	Atuba	0,14	4,52	*	0,95	0,67	0,8
	Palmital	0,76	2,84	*	*	0,72	1,59
	Iraí	*	0,73	*	*	*	1,11
	Belém	0,32	5,88	*	*	*	0,72
	Barigui	0,28	1,53	*	*	*	0,72
BREHM, 2016	Barigui	0,11	0,89	*	*	*	0,31
MIZUKAWA, 2016	Atuba	*	*	2,79	6,67	0,21	0,81
	Palmital	*	*	*	8,30	*	0,7
	Belém	0,75	1,09	2,39	8,49	0,28	2,81

Legenda: E1 - Estrona; E2 - Estradiol; EE1 - Etinilestradiol;

\* - Abaixo do limite de quantificação;

A detecção de hormônios se demonstra de difícil quantificação mesmo nos demais estudos. Enquanto neste a detecção de estrona se deu apenas em 6 pontos, estradiol em 2 e de etinilestradiol em 7 pontos. Os estudos de Ide (2014), Brehm (2016) e Mizukawa (2016) apresentaram campanhas amostrais sazonais em rios durante longos períodos que não foram capazes de quantificar concentrações para estes hormônios. Em especial o estradiol que não foi quantificado em nenhuma amostra de Ide (2014) para o Iraí, Belém e Barigui - neste último também não se teve concentração quantificada, mesmo na análise de 24 horas realizada por BREHM (2016).

As concentrações máximas de estradiol, tanto em Ide (2014) quanto em Mizukawa (2016) foram superiores às aquelas encontradas neste estudo. A estrona não foi quantificada no rio Atuba por Mizukawa (2016), enquanto Ide (2014) encontrou valores muito superiores àsqueles observados. A quantificação de etinilestradiol, que foi a mais constante dentre os hormônios, apresentou-se em uma faixa muito próxima à deste estudo.

Logo, estes estudos (que realizaram análises de sazonalidade da contaminação) corroboram a colocação das medidas realizadas em um intervalo próximo ao máximo de contaminação emergente observado neste curso d'água, mas não o atingindo. Desta maneira, a realização de novas coletas não se fez necessário, mas desde que assumam-se os valores amostrados nesta campanha como uma média hipotética da situação do rio (i.e. uma situação hipotética em que diversas análises foram realizadas resultando nesta média), para efeitos correlacionais e de análise geoestatística.



## 4.2 Relações apresentadas na coleta

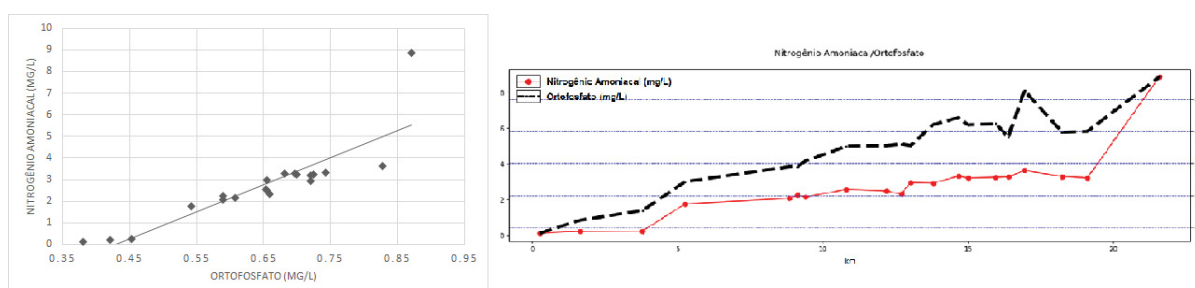
Nesta seção serão discutidas as correlações existentes entre os valores mensurados neste estudo entre si, além de entre os parâmetros socioeconômicos apresentados na seção que apresenta a área de estudo.

### 4.2.1 Correlações entre os parâmetros medidos

Já expostos os resultados obtidos pelas coletas realizadas serão expostas nesta seção as principais correlações encontradas entre os dados obtidos nestas distribuições.

O comportamento tanto da distribuição das concentrações de ortofosfato e nitrogênio amoniacal (ilustrados na figura 23) denota-se semelhante, apresentando seus relativos mínimos e máximos nos mesmos pontos (P1 e P20, respectivamente), além de apresentar uma tendência de crescimento ao longo de quase todo o curso do rio. A correlação entre estas duas distribuições é de  $r = 0,776$ .

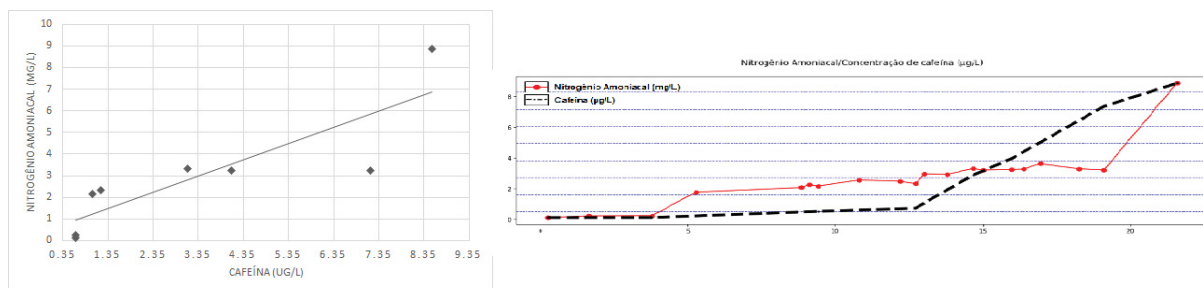
Figura 23 – Correlação entre o nitrogênio amoniacal e o ortofosfato



A correlação entre a distribuição discreta de nitrogênio amoniacal e as concentrações de cafeína ao longo do rio se apresentam com alto valor de  $r$  ( $r = 0,803$ ), como apresentado na figura 24. O comportamento entre ambas especificações se apresentam semelhantes, tendo seus picos mínimos e máximo nos pontos iniciais e finais, respectivamente, causando a consequente tendência crescente de concentrações.

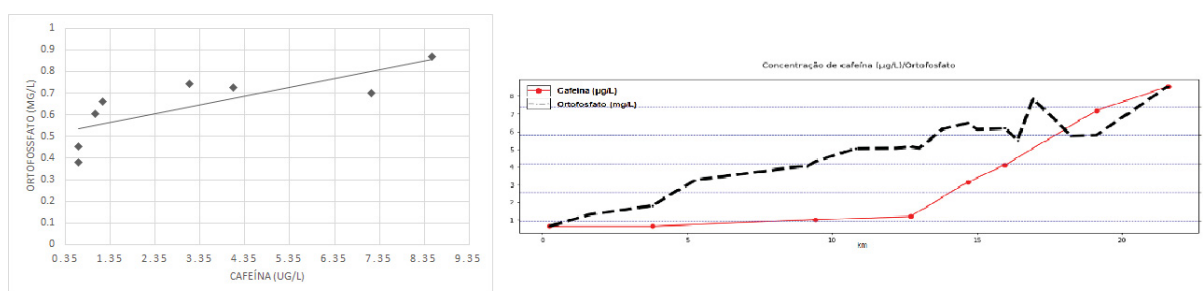


Figura 24 – Correlação entre o nitrogênio amoniacal e a cafeína



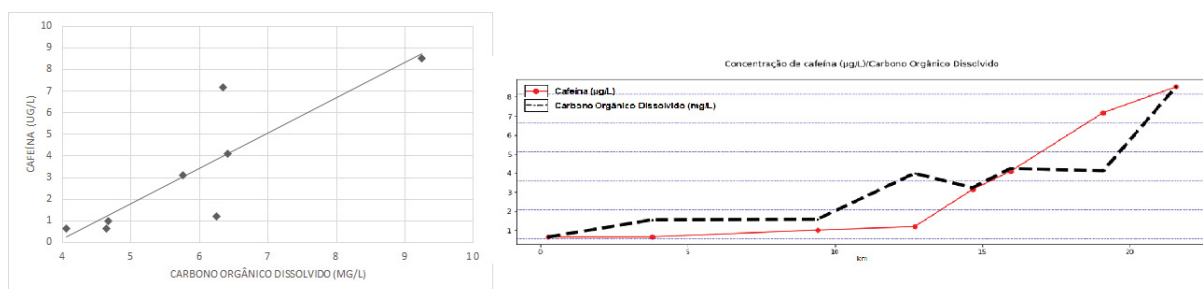
Assim como exposto no gráfico da figura 25 o comportamento da distribuição da cafeína e do ortofosfato, com exceção da tendência crescente, apresenta uma correlação mediana ( $r = 0,693$ ).

Figura 25 – Correlação entre cafeína e o ortofosfato



As concentrações de cafeína e carbono orgânico dissolvido (ilustradas na figura 26) apresentam um comportamento semelhante, e consequentemente uma boa relação ( $r = 0,776$ ). O COD apresenta uma tendência semi-linear nas parcelas iniciais do rio, um período de estabilização entre o P10 e o P19, com uma alta após a intervenção dos efluentes da ETE Atuba Sul.

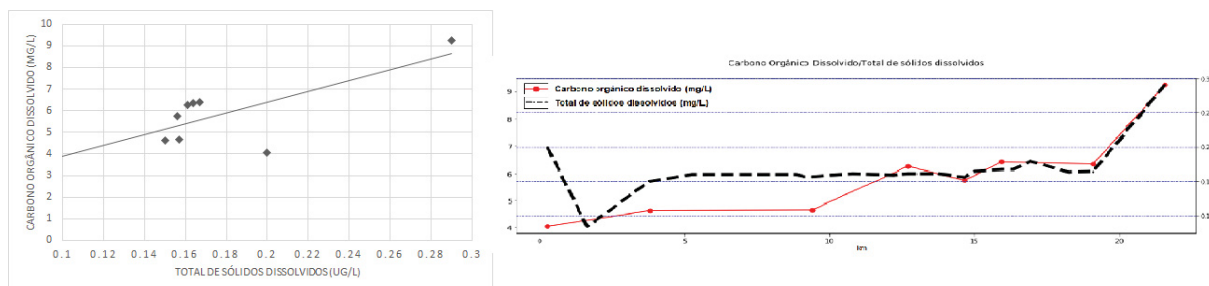
Figura 26 – Correlação entre a cafeína e o carbono orgânico dissolvido



Assim como o COD se correlaciona bem com a cafeína, a distribuição deste nutriente ao longo do rio Atuba também apresenta boa correlação com as concentrações de TDS ( $r = 0,726$ ), assim como exposto na figura 27. O gráfico de TDS apenas

destoa do e COD nos três pontos iniciais (P1, P3 e P7), em que a concentração sofre uma variação não apresentada pelo gráfico do COD.

Figura 27 – Correlação entre o carbono orgânico dissolvido e o total de sólidos dissolvidos



A importância da apresentação da relação entre estes parâmetros é destacada pela melhor compreensão possibilitada pela análise do significado plausível das alterações observadas em cada um dos parâmetros, de uma maneira integral e não isolada.

As relações altas apresentadas entre o nitrogênio amoniacal, ortofosfato e cafeína (parâmetros que possuem as principais origens do aporte na descarga direta de águas residuárias clandestinas e ação humana indireta) confirmam o apontamento da forte e contínua pressão antrópica sendo realizada em todo o curso do rio Atuba, desde a nascente até sua foz. Outro ponto de destaque é a forte influência na qualidade da água do rio causada pelo lançamento dos efluentes da ETE Atuba Sul.

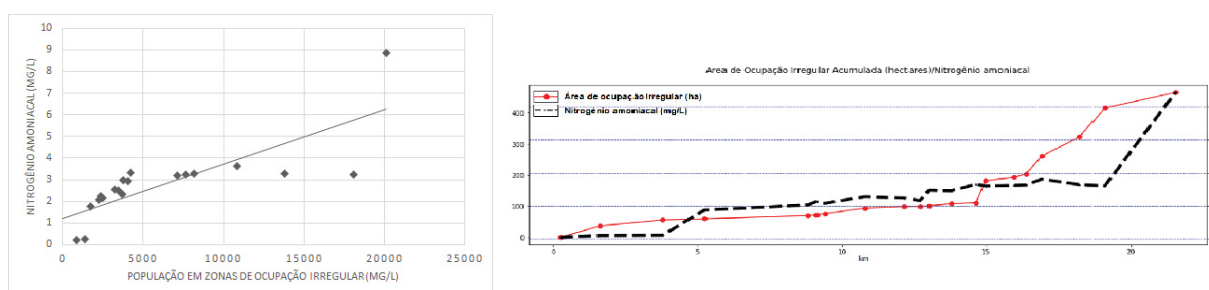
Como exposto no gráfico 26, existe boa correlação entre as concentrações de cafeína e COD. Esta relação aponta para que boa parte da influência antrópica experienciada pelo rio Atuba possui origem carbonácea e orgânica. Aliando isto ao ilustrado pelo gráfico 27, que indica a relação entre COD e TDS, é possível a interpretação destes valores de que boa parte da matéria suspensa na água é, igualmente, de origem carbonácea. Logo, nota-se que existe a possibilidade de uma porção significativa da poluição afluente ao corpo d'água ser de origem orgânica (LEITHOLD et al., 2017).

Dos contaminantes emergentes estudados, com exceção da cafeína, poucas informações puderam ser retiradas com relação ao seu comportamento relativo aos outros parâmetros. A sua distribuição foi majoritariamente discrepante daquele demonstrado por qualquer outro aspecto, quando alguma relação foi encontrada (ex.: a distribuição de diclofenaco apresentou uma relação de  $r = 0,51$  com o nitrito) estas se deram em situações não congruentes com o exposto na revisão de literatura, apontando para coincidências acima de efetiva correlação.

#### 4.2.2 Correlações entre a qualidade d'água os parâmetros socioeconômicos

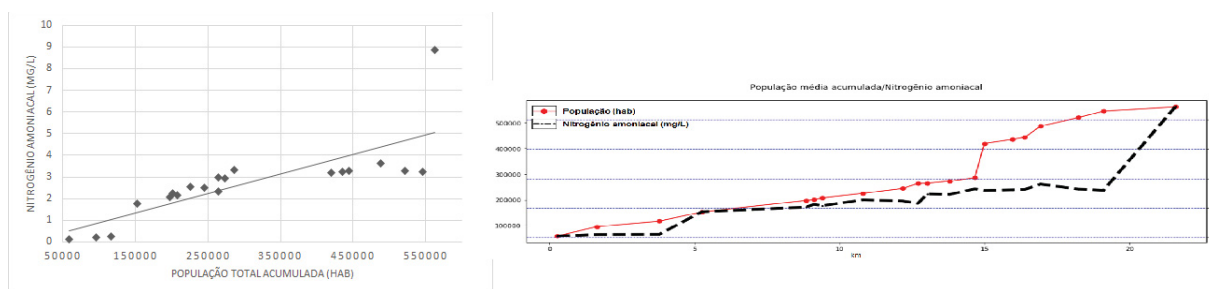
Nesta seção serão apresentadas as principais relações encontradas entre os valores obtidos neste estudo e os parâmetros sócio-econômicos observados na bacia do rio Atuba, em especial, a área acumulada de zonas de ocupação irregular e a população acumulada ao longo do curso do rio Atuba. A relação entre as concentrações de nitrogênio amoniacal e as zonas de ocupação irregular é alta ( $r= 0,816$ ), como apresentada na figura 28. Ambos os gráficos apresentam uma tendência de alta grande na parte final do curso do rio. Enquanto o nitrogênio apresenta um pico concentrado após a influência da ETE, no P20, as zonas de ocupação irregular se avolumam a partir do P16.

Figura 28 – Correlação entre a área de ocupação irregular e o nitrogênio amoniacal



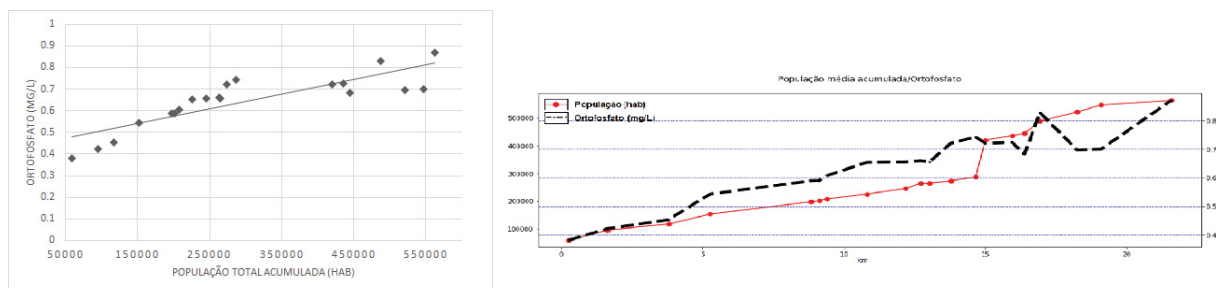
A distribuição das concentrações de nitrogênio amoniacal apresenta uma alta correlação com a distribuição populacional ao longo de cada ponto de coleta realizado no rio Atuba ( $r=0,803$ ), apresentado na figura 29.

Figura 29 – Correlação entre a população e o nitrogênio amoniacal



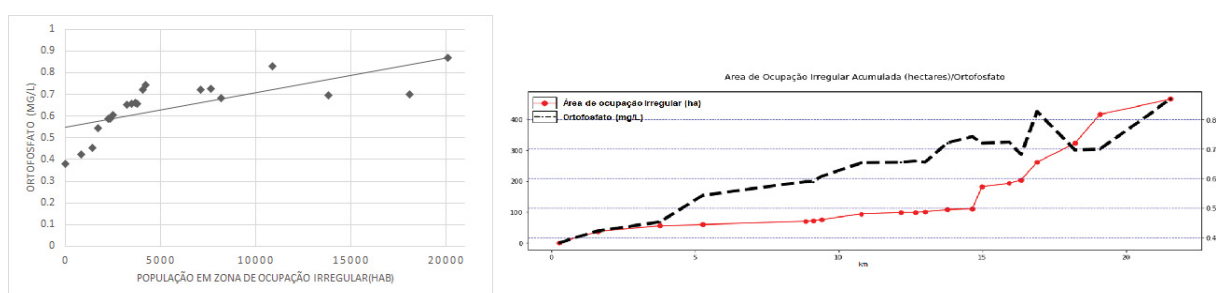
Apesar da distribuição do ortofosfato não apresentar grande variação durante todo o curso do rio (enquanto o gráfico da população apresenta a descontinuidade no P14), como apresentado na figura 30, a correlação entre estes dois aspectos ainda se mantém representativa ( $r= 0,807$ ).

Figura 30 – Correlação entre a população e o ortofosfato



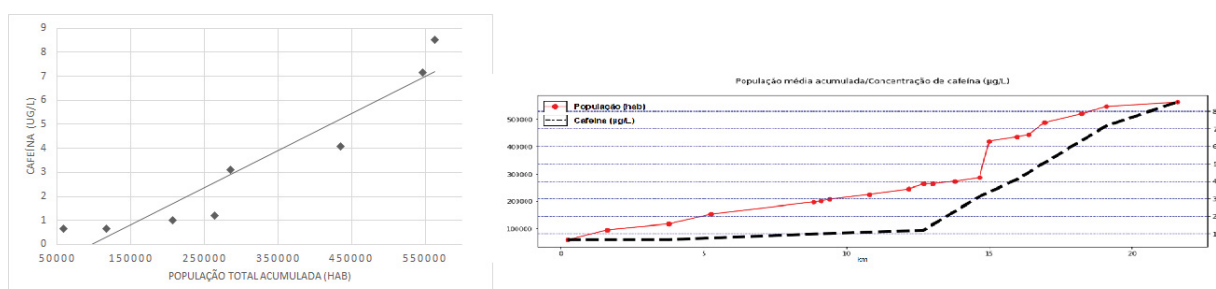
A correlação entre as zonas de ocupação irregular e as concentrações de ortofosfato apresentam-se relativamente pobre ( $r= 0,657$ ), como apresentado na figura 31. Enquanto a distribuição de ortofosfato apresenta alguns vales e picos locais, estes não estão presentes na distribuição acumulada das zonas de habitação irregular, que apresenta apenas taxas positivas - já que se trata de uma acumulação de valores.

Figura 31 – Correlação entre a área de ocupação irregular e o ortofosfato



Apesar de haver um destacamento dos valores relativos, principalmente entre os pontos P11 e P14, e distribuição da população e as concentrações de cafeína ao longo do rio Atuba ainda apresentam uma boa correlação ( $r= 0,784$ ), como ilustrado na figura 32.

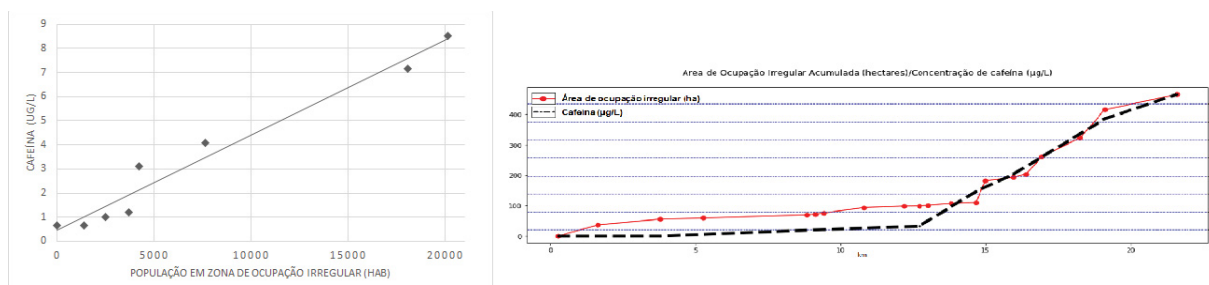
Figura 32 – Correlação entre a população e a cafeína



A estabilização crescente inicial tanto da concentração de cafeína e das zonas de ocupação irregular, aliada à regulação das taxas de variação de ambos os parâme-

tros após o P11, torna o comportamento destes muito semelhantes, como destacado no gráfico da figura 33. Esta relação se apresenta como a mais alta entre todas as relações sócio-econômicas com os indicadores de poluição ( $r=0.916$ ).

Figura 33 – Correlação entre a área de ocupação irregular e a cafeína



As correlações apresentadas nesta seção demonstram a importância da análise sócio-econômica ao lidar com a poluição de corpos hídricos localizados em zonas urbanas. Tanto o nitrogênio amoniacal quanto o ortofosfato apresentaram boa correlação tanto com a população, quanto com as zonas de ocupação irregular.

A cafeína, que apresentou altos valores de correlação tanto com a população quanto com as zonas de ocupação irregular, é utilizada como indicador químico de ação antrópica. Esta alta correlação reforça a grande pressão da comunidade humana residente na bacia exercida no corpo hídrico.

Este efeito de aumento da concentração de poluição em zonas de ocupação irregular pode, também, ser intensificado pelo fato destas zonas se encontrarem em regiões sujeitas à inundações frequentes, como exposto nas figuras 16 e 17.

Os resultados obtidos por este estudo evidenciam a relação entre a quantidade de pessoas habitando uma bacia, assim como as suas situações financeiras, e a poluição afluente em corpos hídricos.

### 4.3 Modelagem geoestatística

O desafio proposto para esta etapa do estudo foi o de analisar o comportamento de superfícies, geradas a partir da Krigagem ordinária, quando da representação de apenas uma linha (o curso do rio Atuba). Ou seja, seriam geradas áreas contínuas formadas pela interpolação dos dados de cada uma das amostras realizadas, para, então analisar o quanto essa área era realmente representativa dos parâmetros ao longo do rio (novamente, devido ao fato de não se tornar cabível associar a concentração de ortofosfato do solo usando como dados de partida a concentração deste no curso do rio, por exemplo).

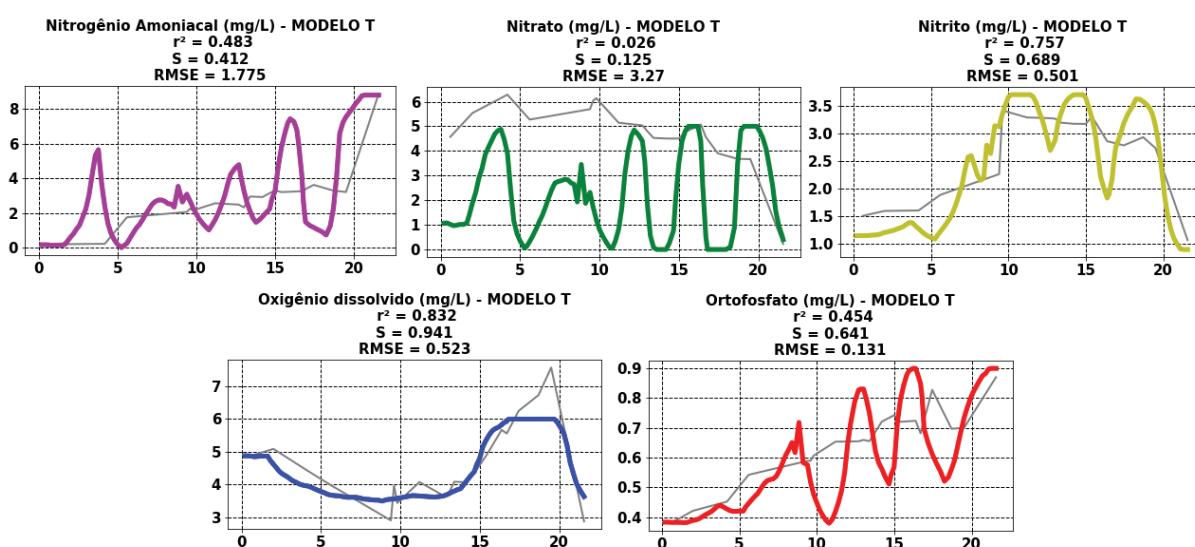
Como exposto por Webster and Oliver (2001) e Oliver and Webster (2015), para a krigagem ordinária, o método de amostragem é um dos principais fatores que alteram a performance da interpolação. Com isto, deu-se início à geração de cenários de amostragem, que abordavam o uso de diferentes pontos amostrais como dados de entrada. A performance de cada um dos cenários foi observada de maneira gráfica, pelos coeficientes de correlação de Pearson ( $r^2$ ) e Spearman (em relação aos dados realmente medidos) e pelo método da raiz do erro médio quadrado (RMSE).

O primeiro passo para a transformação das superfícies de interpolação produzidas foi a determinação da localização dos pixels (diante de uma resolução padronizada para todos os cenários) que representavam a localização do curso do rio. Com auxílio do programa de manipulação de imagem *GIMP*, 108 pontos foram alocados dentro dos arquivos em formato *.png* resultantes das análises.

De posse das coordenadas dos pixels, foi possível escrever um *script* em linguagem *Python* que transformava os *Hues* de cada um dos pontos a serem estudados nas suas respectivas concentrações equivalentes - assim como já retornar um gráfico, automaticamente, em que o eixo X se refere à distância da nascente (em km).

A primeira distribuição geoestatística realizada, foi de um cenário que abrangia todos os pontos (Cenário T), está ilustrada na figura 34 (para os 5 parâmetros químicos - Oxigênio dissolvido, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e ortofosfato - assim como para a cafeína). O propósito da geração deste cenário era o de identificar o comportamento da distribuição que seria apresentada por todos os dados, integrais e não-processados.

Figura 34 – Distribuições geoestatísticas para o Cenário T



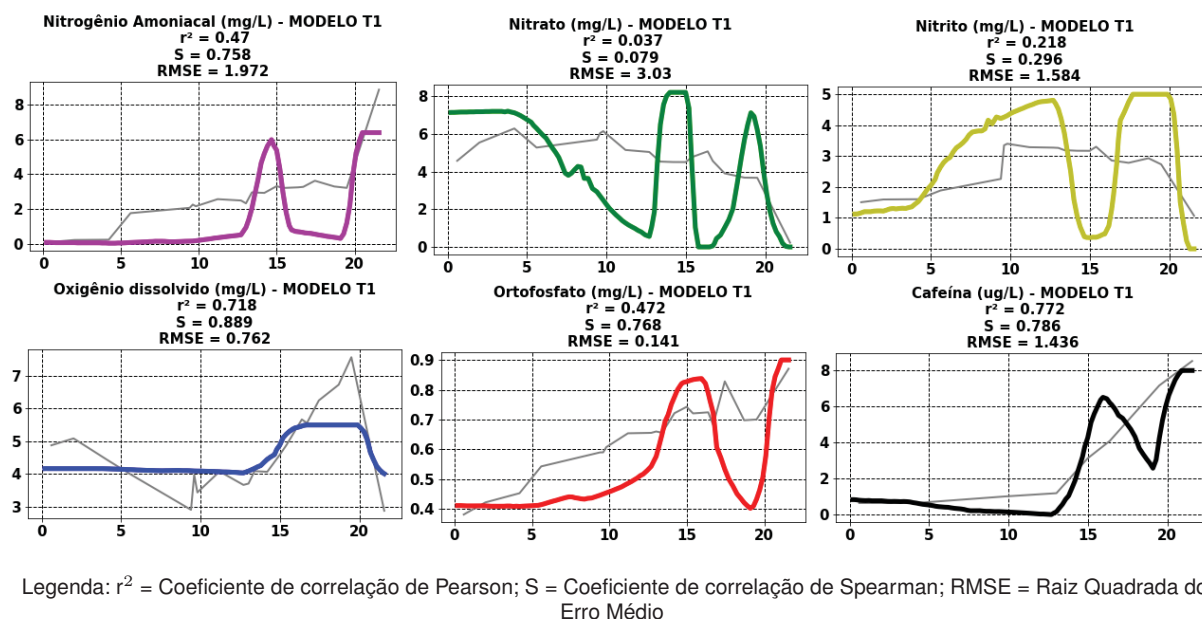
Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Foi gerado um cenário (T1) com os 8 pontos em que foram realizadas as co-



letas para o estudo sobre contaminantes emergentes, com o propósito de entender como agiria um cenário que contasse com 8 pontos, além de analisar como seria o comportamento da distribuição geoestatística de cafeína (por este englobar todas as amostras deste contaminante). Os resultados deste cenário estão ilustrados na tabela ??

Figura 35 – Distribuições geoestatísticas para o Cenário T1



O primeiro aspecto que é possível analisar é o comportamento desordenado, formando curvas com tendência senoidal, não condizentes com as distribuições medidas de 4 dos 5 parâmetros analisados (Nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e ortofosfato). O motivo do comportamento destas krigagens se dá pelas tendências presentes nas medições dos parâmetros. Já que existe uma tendência de crescimento, ou decréscimo, no caso do nitrito, contínuo ao longo do curso do rio, que sofre alterações bruscas nos seus valores, em curtas distâncias.

Para a distribuição das medições de nitrogênio amoniacal, enquanto os pontos iniciais do curso do rio apresentam pouca variação ao longo de, aproximadamente, 5 quilômetros, um salto de pouco menos de 2 mg L<sup>-1</sup> ocorre em pouco menos de 1 quilômetro. A taxa de crescimento se mantém relativamente constante durante, aproximadamente, 15 quilômetros, quando, novamente, entre o P19 e P20, um novo salto ocorre (agora mais acentuado, de 5,6 mg L<sup>-1</sup> em 2,47 km).

Para a distribuição das medições de ortofosfato, a taxa de aumento da concentração deste composto se mantém, praticamente, constante desde o ponto inicial até o P7, quando períodos de estabilização e grande aumento/diminuição, criando um pronunciado vale no gráfico entre o P17 e P20.

A distribuição das medições de nitrato, que chegam ao seu ápice no P3, logo no



início do curso do rio, apresenta picos e vales ao longo da distância. As taxas de aumento e decrescimento das concentrações varia diversas vezes ao longo dos, apenas, 20 pontos - Mesmo quando a variação espacial não condiz com variações regulares. Apesar de variações nas taxas locais, a tendência global da distribuição entre o P1 e o P19 é de decrescimento, uma diminuição de  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  em 19,1 quilômetros. Entre o P19 e P20, apresenta-se uma diminuição acentuada na concentração de nitrato,  $3,44 \text{ mg L}^{-1}$ , em uma distância de 11,45% do curso total.

A distribuição das medições de nitrito apresentam três taxas de crescimento gradativos das concentrações nos primeiros 10 quilômetros, com um aumento de  $1,09 \text{ mg L}^{-1}$ , entre o P5 e P6. Um valor equivalente a um terço da concentração máxima observada serviu como incremento da concentração em uma distância de 200 metros, gerando um padrão complexo a ser seguido pela análise geoestatística.

A distribuição das concentrações medidas de oxigênio dissolvido apresentou a menor tendência ao longo do curso do rio, sofrendo diversas alterações na taxa de variação. Picos e vales são formados no gráfico. Após a marca dos 15 quilômetros, um crescimento contínuo se apresenta, guiando as concentrações ao seu máximo, no P19. No P20, há uma queda acentuada nas concentrações de OD, levando ao seu mínimo.

As tendências destas distribuições foram analisadas pelo teste de Mann-Kendall e seus resultados estão apresentados, a seguir, na Tabela 17.

Tabela 17 – Teste de Mann-Kendall da tendência das concentrações dos nutrientes

Parâmetro	p	$\tau$	Tendência
OD	0,0715	0,32	Não há
Nitrito	0,77	-0,05	Não há
Nitrato	$10^{-5}$	-0,65	Negativa
N-Amoniacal	$10^{-5}$	0,84	Positiva
Ortofosfato	$10^{-5}$	0,81	Positiva
Cafeína	$10^{-3}$	1	Positiva

Fonte: O Autor (2020).

As séries das medições tanto de oxigênio dissolvido, quanto de nitrito, são as únicas distribuições que apresentam probabilidade menor do que 95% de que estas séries não apresentem tendência. Os demais parâmetros apresentam validade estatística considerável (probabilidade  $\geq 95\%$ ) da presença de tendência, sendo destas, a única que apresenta tendência de decrescimento contínuo é a de nitrato.

As distribuições medidas destes nutrientes, além de outros indicadores de poluição hídrica, descritas acima, apresentam um comportamento semelhante aqueles

estudados por Boy-Roura et al. (2018), Di Curzio, Rusi and Signanini (2019), Funes et al. (2019), Weerasinghe and Handapangoda (2019).

As alterações nas concentrações dos nutrientes, ou outros indicadores de influência antrópica, não apresentaram, em si, uma alterações congruentes com o espaçamento físico entre os pontos. Ou seja, existe outro fator que interfere, de maneira determinística nas distribuições, gerando as tendências observadas na krigagem do cenário T (Figura 34) (WEBSTER; OLIVER, 2001; OLIVER; WEBSTER, 2015), em que houve a formação de senoides em 4 dos 5 atributos analisados (fato corroborado pelo teste de Mann-Kendall na tabela 17).

Assim como apontado pela tabela 18, a distribuição dos parâmetros ao longo do rio, para ambos os cenários estudados, não apresentou congruência ideal em nenhum dos cenários. Logo, é necessário que sejam realizadas outras análises para identificar como o sistema de amostragem, para fins geoestatísticos, pode ser aperfeiçoado.

Tabela 18 – Resumo da análise dos cenários T e T1

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>T</b>	N. Amon.	0,483	0,412	1,775
	Nitrato	0,026	0,125	3,27
	Nitrito	0,757	0,689	0,501
	OD	0,832	0,941	0,523
	Ortofosfato	0,454	0,641	0,131
<b>T1</b>	N. Amon.	0,47	0,758	1,972
	Nitrato	0,037	0,079	3,03
	Nitrito	0,218	0,296	1,584
	OD	0,718	0,889	0,762
	Ortofosfato	0,472	0,768	0,141

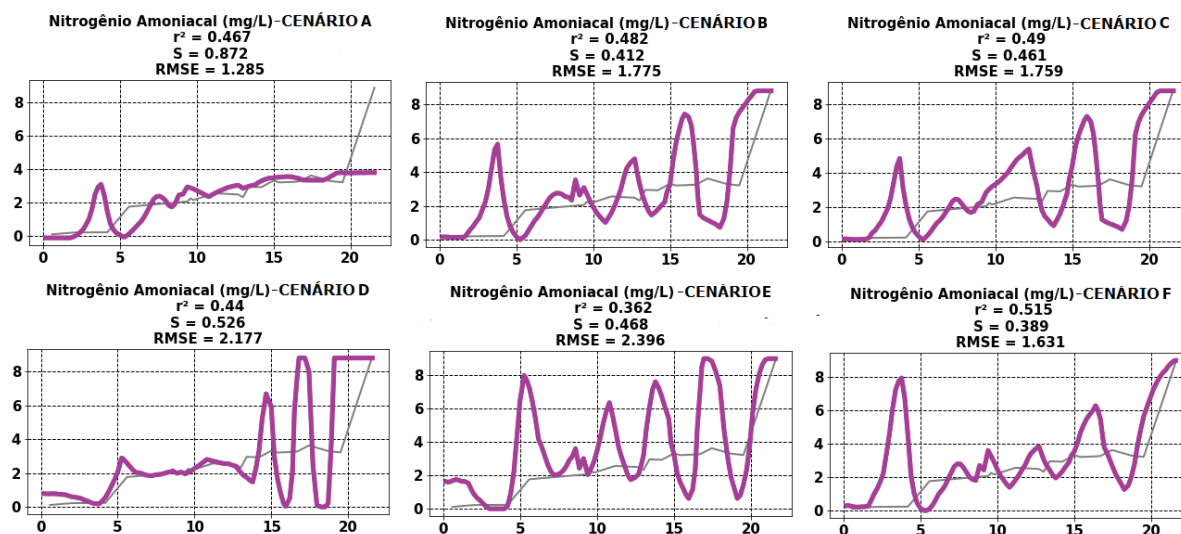
Fonte: O Autor (2020).

Com o intuito de analisar o impacto de pontos individuais na modelagem geoestatística destas distribuições, foram gerados 6 novos cenários com eliminação de valores específicos. Estes eliminaram pontos que apresentavam diferenças topográficas, principalmente - Mas ainda se mantendo todos os outros 19 pontos, além de manter a mesma área analisada (desde o P1 até o P20).

Os pontos eliminados foram P20, P7, P8, P11, P14 e P15 - Os respectivos cenários foram nomeados de A a F, seguindo esta ordem.

Os resultados resumidos para cada um dos 5 parâmetros estão ilustrados nas figuras 36, 37, 38, 39 e 40, a seguir.

Figura 36 – Distribuições geoestatísticas de Nitrogênio Amoniacal - Cenários A-F



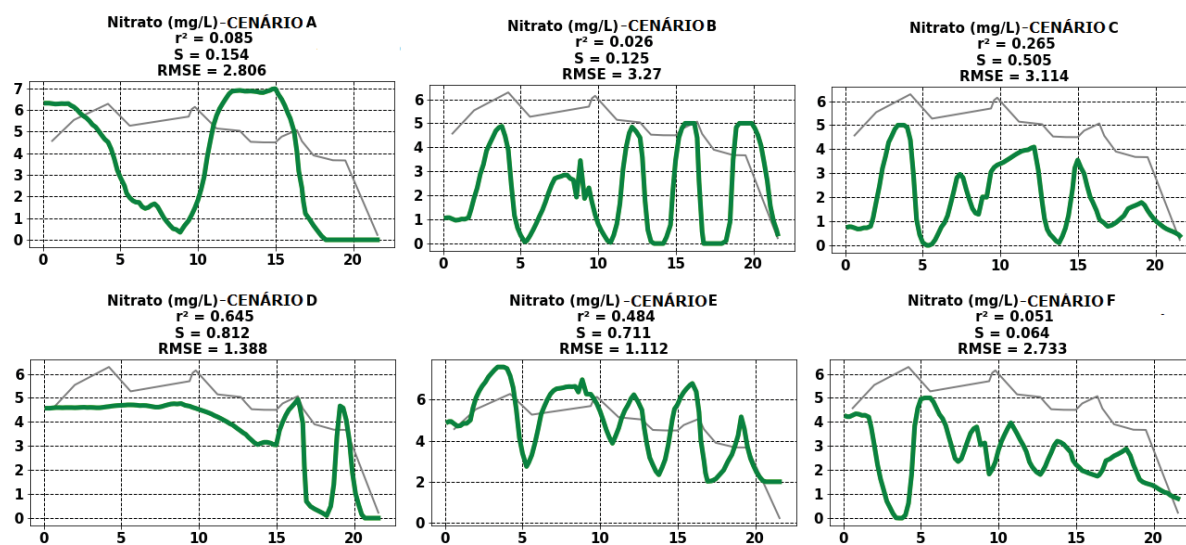
Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

O comportamento senoidal, na distribuição do nitrogênio amoniacal, persiste nos cenários A-F, como apresentado no gráfico da figura 36. Apesar do cenário A apresentar uma boa conexão com os pontos amostrados entre as distâncias 7-19 quilômetros, há um descolamento grande no pico do P20, devido ao fato deste valor ter sido retirado da análise. Além desta inconsistência, uma senoide pronunciada foi formada nos pontos iniciais. O erro do cenário A foi de  $1,285 \text{ mg L}^{-1}$ , o menor entre os cenários A-F ainda é significativo, pois equivale a 32 % do pico modelado e 14,4 % do pico amostrado. Mesmo havendo uma menor variação nas concentrações modeladas, ainda se denota uma tendência determinística aplicada à krigagem, criando variações e *overfitting* do modelo.

Apenas o cenário F (que estudou a eliminação do P15) apresentou um  $r^2$  superior a 0,5 - mas, devido ao alto valor do erro médio ( $1,631 \text{ mg L}^{-1}$ ), aliado ao baixo valor da correlação de Spearman (0,389) e o comportamento senoidal presente ao longo de todo o curso do rio, é possível assumir que não há representação deste coeficiente real, sendo pouco representativa da realidade do rio.

A pior representação se deu pelo cenário E, que proveu uma distribuição com erro médio de  $2,396 \text{ mg L}^{-1}$  e comportamento senoidal ao longo de todo o curso do rio (além de baixos valores para  $r^2$  e S). Este comportamento pode denotar que não existe diferença estatística prática entre o resultado deste cenário e uma curva de pontos aleatórios e espectro equivalente.

Figura 37 – Distribuições geoestatísticas de Nitrato - Cenários A-F

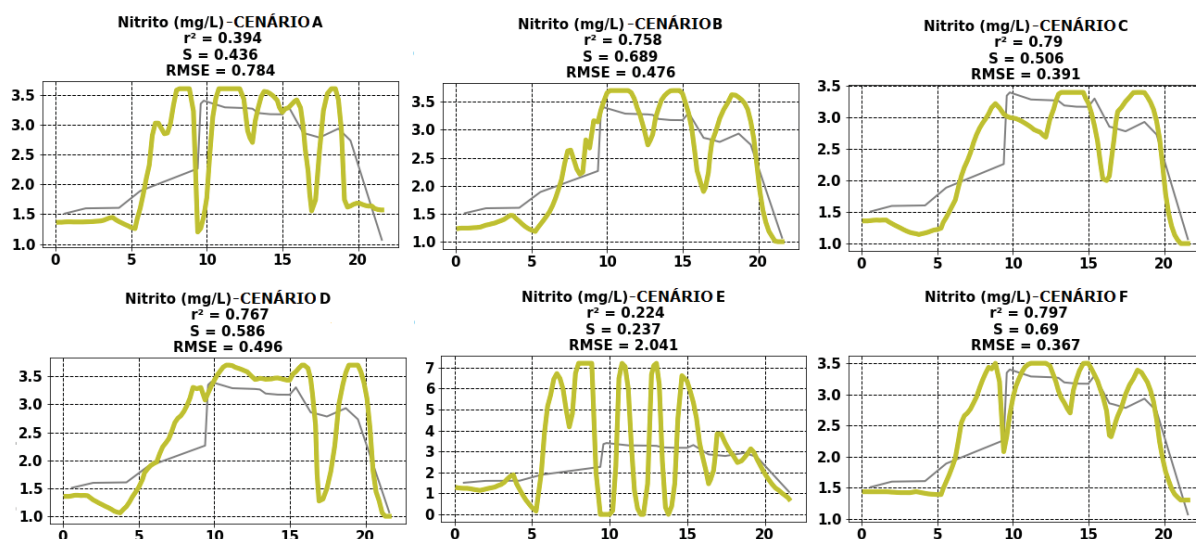


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

A distribuição geoestatística do nitrato se apresentou pobre, como ilustrado na figura 37. A pior situação, no cenário B (que eliminou da análise o P7) apresentou erro médio de  $3,27 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $r^2$  muito próximo a zero ( $r^2 = 0,026$ ), assim como o coeficiente de Spearman. Logo, não existe diferença prática entre a distribuição gerada por este cenário e uma distribuição aleatória. O cenário F apresentou o mesmo padrão aleatório de baixos valores de  $r^2$  e S e um alto erro médio, aliado ao comportamento senoidal.

A distribuição gerada no cenário E (que eliminou da análise o P14) apresenta o menor valor do erro médio ( $1,112 \text{ mg L}^{-1}$ ), e os segundos maiores valores para ambos os coeficientes de correlação - mesmo assim, o comportamento senoidal se apresenta ao longo de todo o curso. Não há uma representação consistente dos valores amostrados em nenhum momento, denotando a necessidade de análise do gráfico produzido, não se resumindo apenas aos coeficientes, e erro, gerados na análise. O mesmo padrão é observado na geração do cenário D, que sofre com a movimentação aleatória após o 14º quilômetro do curso, mas apresenta uma tentativa de representação um pouco aperfeiçoada em relação ao cenário E anterior a este momento.

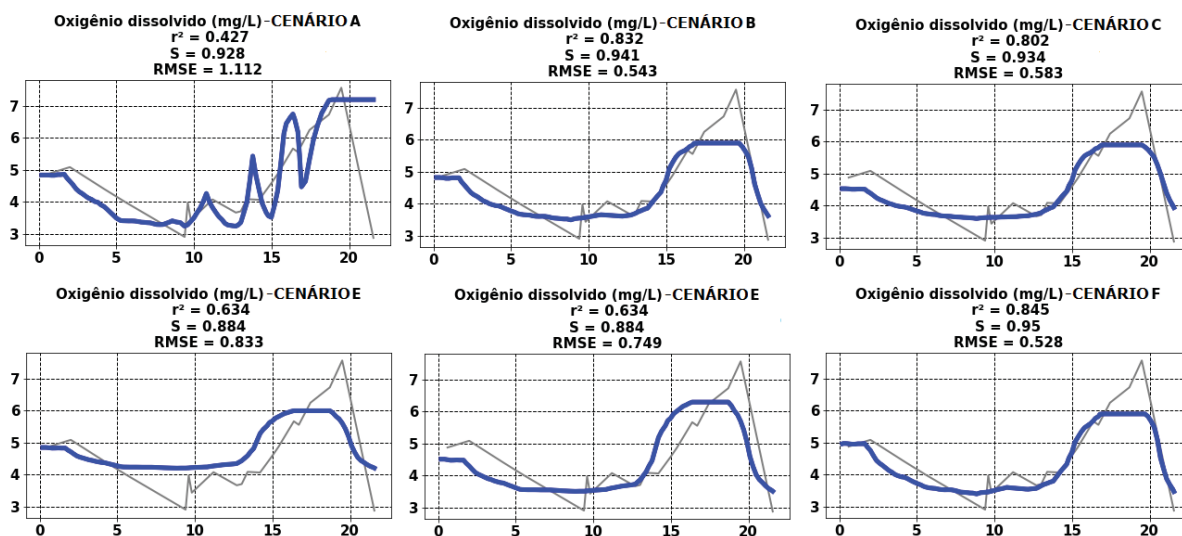
Figura 38 – Distribuições geoestatísticas de Nitrito - Cenários A-F



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Apesar dos valores elevados de  $r^2$  nos cenários B, C e F, ainda é possível perceber comportamento senoidal sendo formado em todos os cenários gerados, como ilustrado na figura 38. Apesar de o coeficiente de Mann-Kendall (Tabela 17) apontar que não exista probabilidade estatisticamente válida da distribuição do nitrito amostrado apresentar tendência positiva, ou negativa, é possível perceber que o comportamento complexo (criado, principalmente, pelo grande aumento entre o P5 e P6, assim como o grande decrescimento entre o P19 e P20) das medições apontam para interferências externas.

Figura 39 – Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários A-F

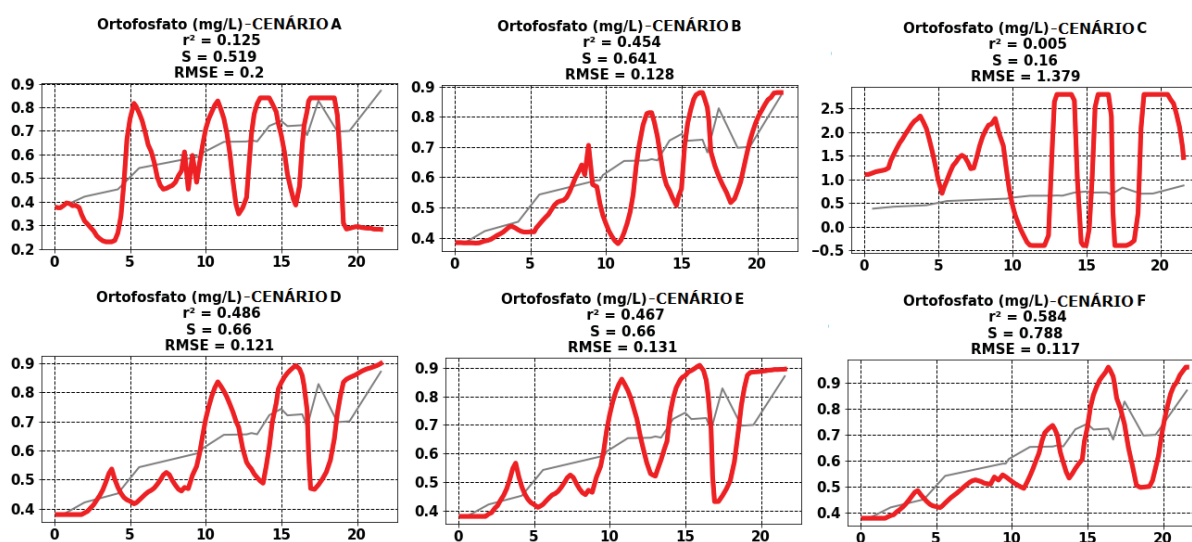


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

A figura 39 ilustra o comportamento das distribuições de OD geradas pelos cenários A-F. Como a distribuição amostrada deste parâmetro não apresentava tendência (segundo o coeficiente de Mann-Kendall, tabela 17), e apresenta apenas um ponto onde haja uma grande variação (entre P19 e P20), diferentemente do comportamento apresentado pelas modelagens das concentrações de nitrato (e dos demais parâmetros, até o momento) a senoide se faz presente em apenas um dos cenários (A) - já que a exclusão do P20 tornou a distribuição medida, usada como base para este cenário, tendenciosa.

A maior tendência espectralmente aleatória da distribuição do OD se moldou melhor a todos os cenários, fazendo com que 3 cenários apresentassem  $r^2$  superior a 0,8, sendo considerado um valor elevado para modelagens ambientais (BLAIN, 2013).

Figura 40 – Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários A-F



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

O comportamento senoidal esteve presente ao longo de todo o curso do rio, para todos os cenários gerados. Apesar do cenário F ter gerado os maiores valores dos coeficientes de Pearson e Spearman (0,584 e 0,788, respectivamente) e um valor baixo de erro (0,117 mg L<sup>-1</sup>) o comportamento ainda denota que a modelagem não se deu de maneira ideal. O cenário C apresentou coeficientes de Pearson e Spearman muito próximos a zero (0,005 e 0,16, respectivamente) e um erro médio maior do que o pico das medições (1,379 mg L<sup>-1</sup>) o que denota que os valores gerados por este cenário se aproximam de uma distribuição aleatória, com espectro maior do que o observado, não apresentando qualquer dependência espacial. Os valores dos coeficientes utilizados na análise da resposta da modelagem dos cenários A até F se encontram resumidos na tabela 19.



Tabela 19 – Resumo da análise dos cenários A-F

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>A</b>	N. Amon.	0,467	0,872	1,285
	Nitrato	0,085	0,154	2,805
	Nitrito	0,394	0,436	0,784
	OD	0,427	0,928	1,112
	Ortofosfato	0,125	0,519	0,2
<b>B</b>	N. Amon.	0,482	0,412	1,775
	Nitrato	0,026	0,125	3,27
	Nitrito	0,758	0,689	0,476
	OD	0,832	0,941	0,543
	Ortofosfato	0,454	0,641	0,128
<b>C</b>	N. Amon.	0,49	0,461	1,759
	Nitrato	0,265	0,505	3,144
	Nitrito	0,79	0,506	0,391
	OD	0,802	0,934	0,583
	Ortofosfato	0,005	0,16	1,379
<b>D</b>	N. Amon.	0,44	0,526	2,177
	Nitrato	0,645	0,812	1,388
	Nitrito	0,767	0,586	0,496
	OD	0,634	0,884	0,883
	Ortofosfato	0,486	0,66	0,121
<b>E</b>	N. Amon.	0,362	0,468	2,396
	Nitrato	0,484	0,711	1,112
	Nitrito	0,224	0,237	2,041
	OD	0,634	0,884	0,749
	Ortofosfato	0,467	0,66	0,131
<b>F</b>	N. Amon.	0,515	0,389	1,631
	Nitrato	0,051	0,064	2,733
	Nitrito	0,797	0,69	0,367
	OD	0,845	0,95	0,528
	Ortofosfato	0,584	0,788	0,117

Fonte: O Autor (2020).

Como apresentado na tabela 19 e nas figuras 36, 37, 38, 39 e 40, não houve nenhum cenário (entre A a F) que apresentou um comportamento congruente com a situação real do rio Atuba, tendendo à presença de senoides. Dentre todos os parâmetros, o OD se apresentou como o mais consistente ao longo dos cenários em valo-

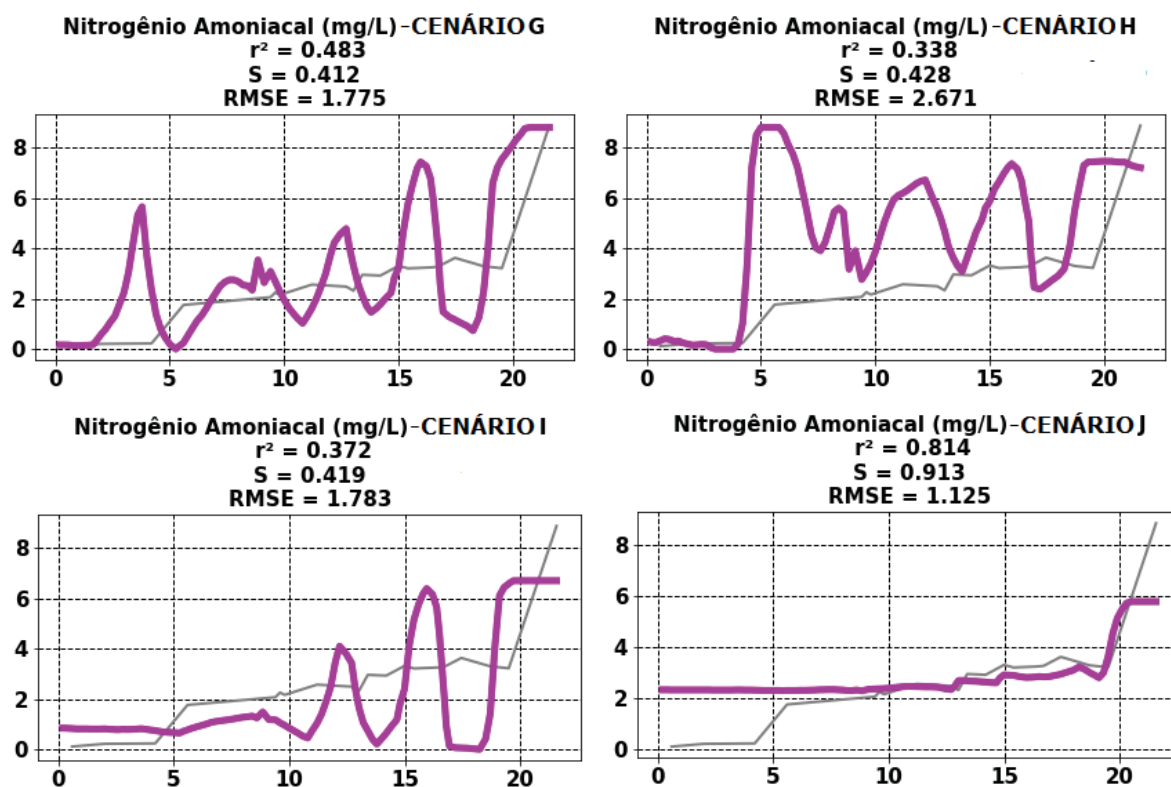


res dos coeficientes de Pearson e Spearman - mesmo havendo, ainda, uma falta dos cenários ao representar a realidade. Igualmente, o nitrito se apresentou relativamente consistente aos elementos que analisaram a resposta do modelo ( $r^2$ , S e RMSE), mas, diferentemente das distribuições de OD, todos os cenários de nitrito apresentaram a formação de senoides.

O comportamento de todos os parâmetros denota que a presença de tendências prejudica, grandemente, a performance da modelagem por Krigagem Ordinária - Assim como os cenários gerados.

Como a localização dos pontos diverge tanto na latitude, como na longitude, sendo o rio caracterizado por não ser uma reta em um plano. Foram gerados 4 cenários que eliminam das análises os 4 pontos que mais se destacam longitudinalmente, sendo estes os 4 primeiros pontos amostrados (P1, P2, P3 e P4), estes cenários foram nomeados em sequência alfabética (G a J) e apresentaram as eliminações amostrais cumulativas, ou seja, o cenário G eliminou o P1 da geração, o cenário H eliminou o P1 e P2, e assim, consecutivamente. O comportamento das distribuições dos parâmetros modelados por estes cenários estão ilustrados nos gráficos presentes nas figuras 41, 42, 43, 44 e 45, a seguir.

Figura 41 – Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários G-J



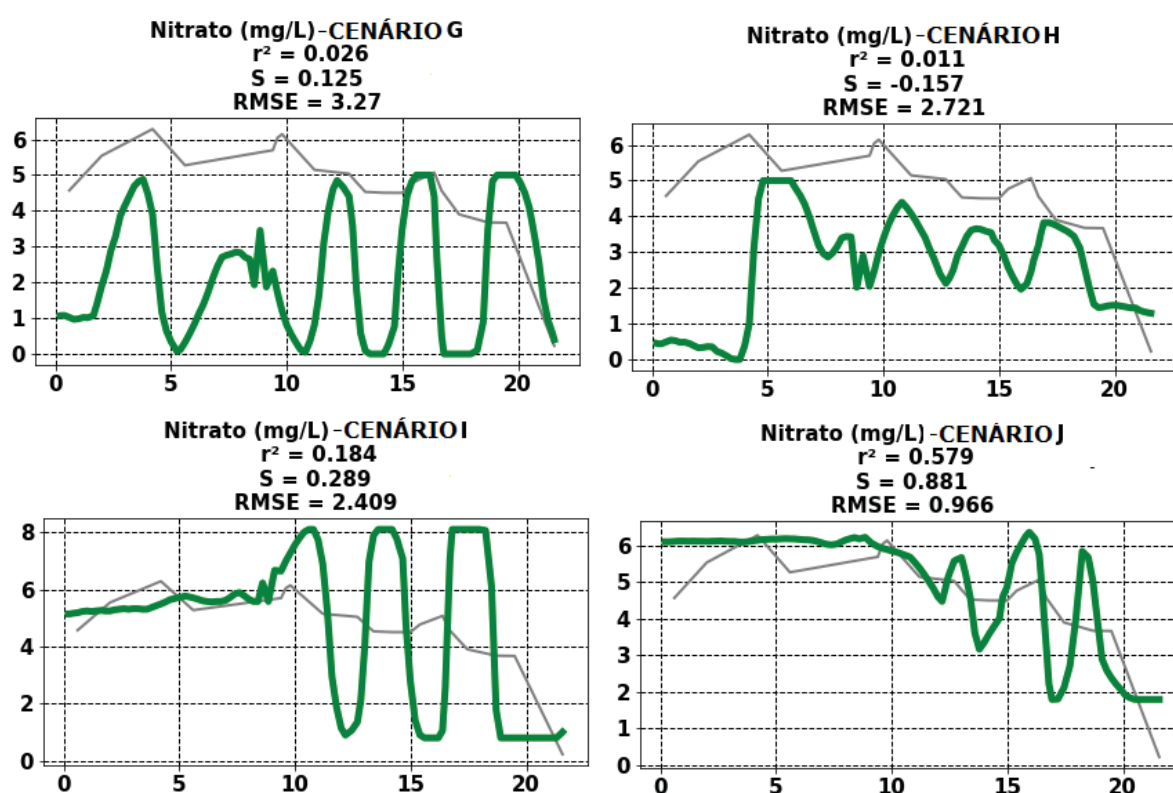
Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

As distribuições de nitrogênio amoniacal para os cenários G, H e I apresenta-

ram comportamento senoidal, como ilustrado na figura 41. O cenário J apresentou os maiores coeficientes de Pearson e Spearman (0,814 e 0,913, respectivamente), além de apresentar um erro médio relativamente baixo, para cenários ambientais, em que este significa pouco mais de 10% do valor de pico da distribuição amostrada. Outro ponto que pode ser reforçado é de que a distribuição gerada por este cenário não apresentou comportamento senoidal, sendo a primeira série de dados que não o fez, com exceção das distribuições de OD.

Apesar dos aspectos favoráveis apresentados pelos parâmetros de resposta no cenário J, é possível perceber que a falta de valores na parte inicial do rio tornou o dados desta região redundantes, já que não há dados de medição suficientes nesta região para melhor defini-la, gerou-se, então, uma linha constante (próximo ao valor de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) desde a nascente do rio até a distância de 12,5 quilômetros, perdendo-se informações relevantes do comportamento da distribuição por mais da metade do curso do rio.

Figura 42 – Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários G-J

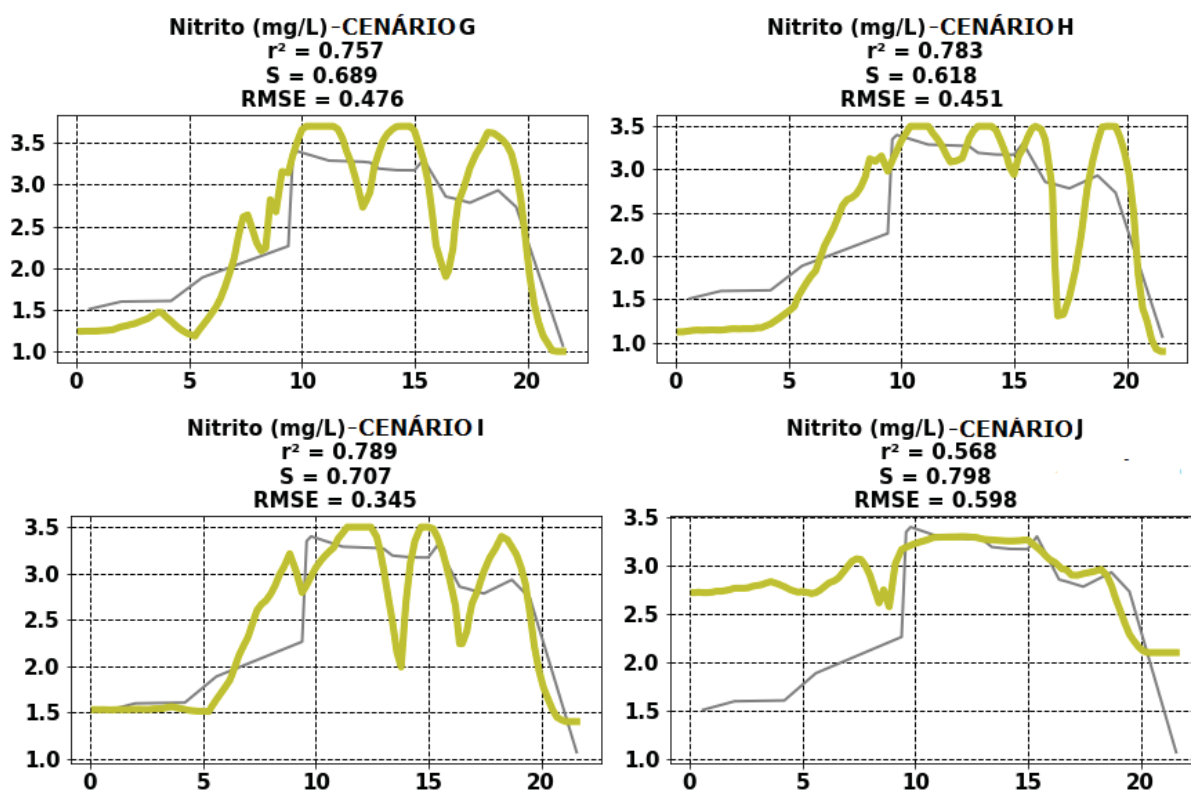


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Todos os cenários testados apresentam comportamento senoidal, como ilustrado na figura 42. Mesmo apresentando os parâmetros mais altos dentre os quatro cenários, o cenário J ainda apresenta comportamento aleatório após o marco de 10 km, devido ao fato de haverem poucas amostras à montante desta distância, a distri-

buição se mantém praticamente constante em um valor próximo a  $6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Figura 43 – Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários G-J

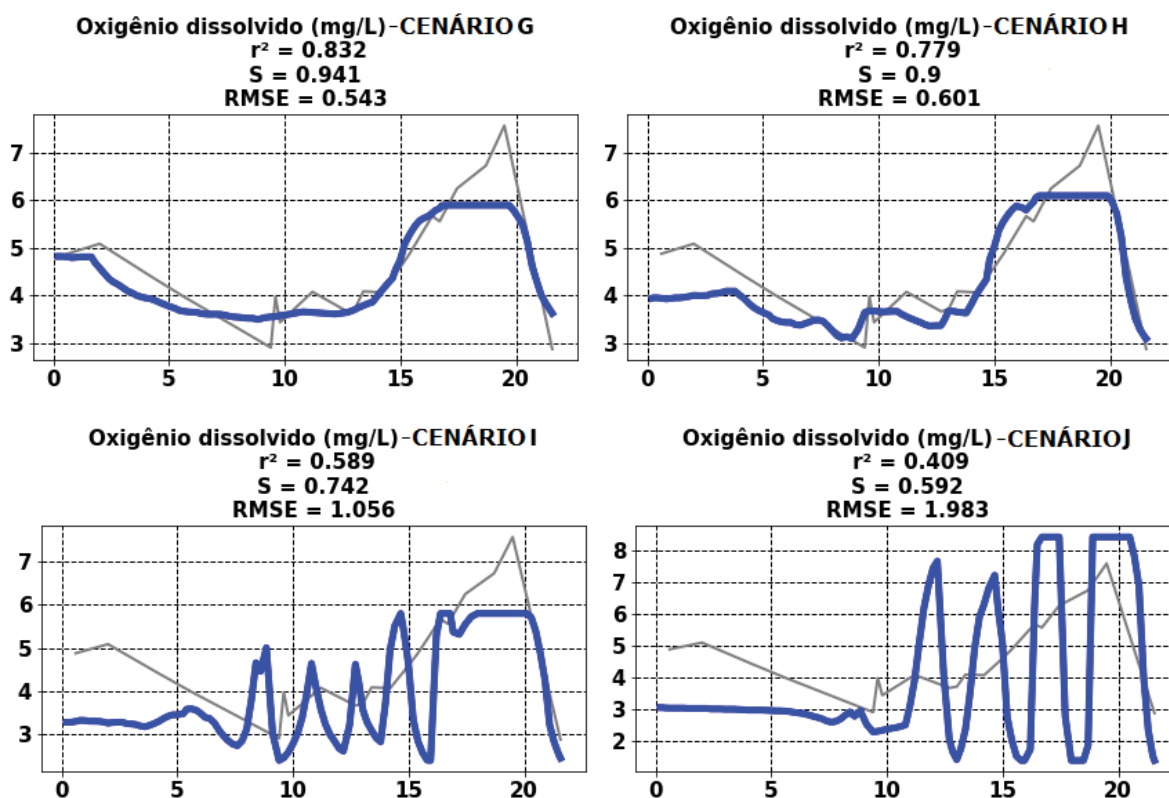


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Os cenários G-J na sua representação da distribuição de nitrito, representado no gráfico 43, apresentou valores expressivos dos parâmetros de análise. Todos os coeficientes de Pearson são maiores do que 0,560, os coeficientes de Spearman são superiores a 0,610 e o erro médio tem como limite 0,598  $\text{mg L}^{-1}$  (no cenário J).

Novamente, o cenário J se destaca dos demais no seu comportamento, havendo senoide prévia ao ponto de grande variação entre o P5 e o P6, como não há informação suficiente do parâmetro anterior ao P5, há uma variação próxima a uma constante, a montante deste ponto, mas, diferentemente do que apresentou anteriormente para o nitrato e nitrogênio amoniacal, para o nitrito, esta constante influenciou negativamente nos aspectos de análise, diminuindo os coeficientes de correlação e aumentando o erro médio. Demonstrando, por mais uma vez, a necessidade da análise gráfica do modelo, não apenas observação de seus valores.

Figura 44 – Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários G-J

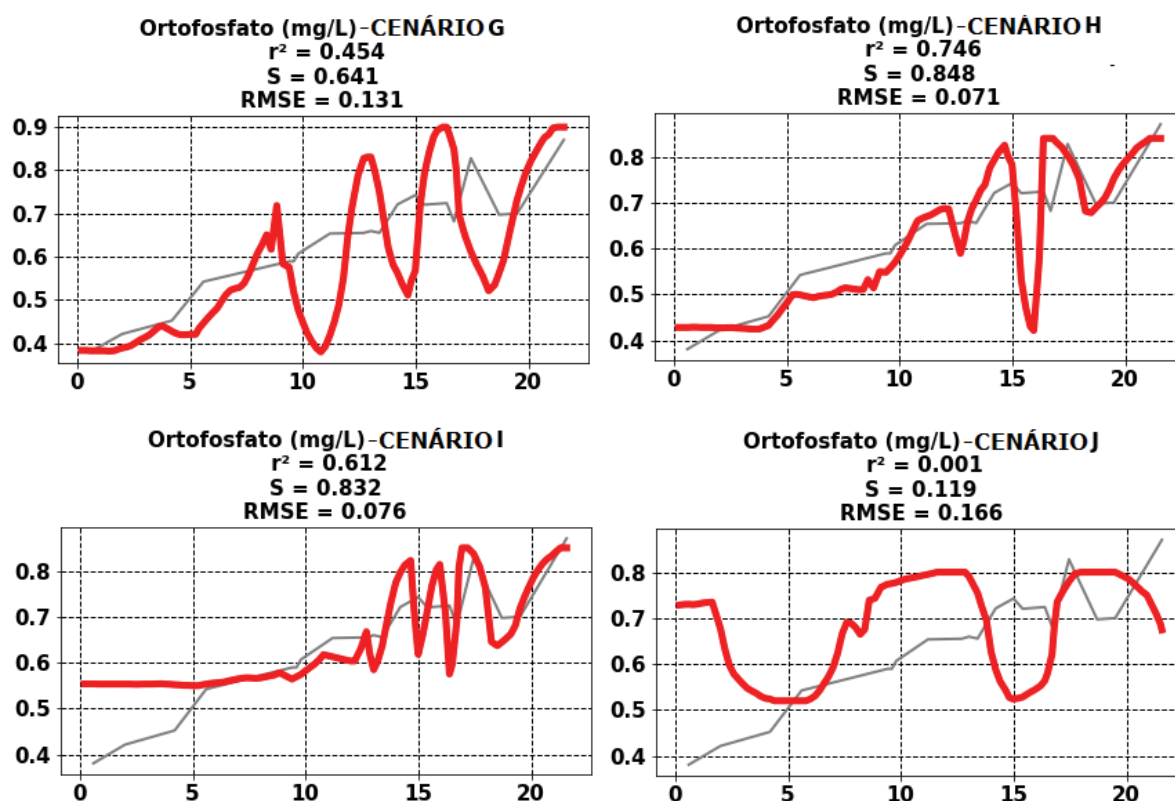


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Conforme a figura 44, a não-presença de tendência na distribuição dos dados amostrados de OD, faz com que, mais uma vez, os dados se apresentem relativamente consistentes quando explorados de maneira geoestatística, para os cenários G e H. O comportamento senoidal se dá nos cenários I e H. Os valores de  $r^2$  para estes cenários são incongruentes com a distribuição obtida, já que a partir do ponto onde há medições (seguindo pela distância da nascente) no curso do rio, descontando as eliminações de pontos amostrais, existe a formação de senoides, não há congruência com a realidade.

Este comportamento aponta que a retirada de tantos pontos no início do rio pode não ser benéfico, devido ao efeito de *underfitting*. Outra hipótese seria que a remoção de pontos por sua distância longitudinal não interfere na formação de um modelo geoestatístico de qualidade, e sim, simplesmente, a contraposição da tendência estatística beneficiaria a krigagem ordinária.

Figura 45 – Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários G-J



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

A distribuição geoestatística do ortofosfato do cenário J (como ilustrado no gráfico da figura 45) se apresentou de maneira totalmente aleatória, tendo coeficiente de Pearson muito próximo a zero, assim como o de Spearman, gerando uma função senoidal com imagem entre 0,5 e 0,8 mg L<sup>-1</sup>, assim como apresentando uma periodicidade visível.

O melhor cenário, na representação do ortofosfato, foi o H, mas devido a presença de uma tendência positiva nos dados medidos, há uma alteração grande (não havendo contrapartida real) entre as distâncias de 15 a 17 quilômetros da nascente o rio Atuba, chegando ao ponto de ser analisado que não há concentração deste parâmetro dentro desta faixa de distância, o que não corresponde ao real.

Para uma visão geral do comportamento da krigagem com a eliminação dos dados com destacamento longitudinal, os valores dos coeficientes utilizados na análise da resposta dos cenários G até J se encontram resumidos na tabela 20.

Tabela 20 – Resumo da análise dos cenários G-J

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>G</b>	N. Amon.	0,483	0,412	1,775
	Nitrato	0,026	0,125	3,27
	Nitrito	0,757	0,689	0,476
	OD	0,832	0,941	0,543
	Ortofosfato	0,454	0,641	0,131
<b>H</b>	N. Amon.	0,338	0,428	2,671
	Nitrato	0,011	-0,157	2,721
	Nitrito	0,783	0,618	0,451
	OD	0,779	0,9	0,601
	Ortofosfato	0,746	0,848	0,071
<b>I</b>	N. Amon.	0,372	0,419	1,783
	Nitrato	0,184	0,289	2,409
	Nitrito	0,789	0,707	0,345
	OD	0,589	0,742	1,056
	Ortofosfato	0,612	0,832	0,076
<b>J</b>	N. Amon.	0,814	0,913	1,125
	Nitrato	0,579	0,881	0,996
	Nitrito	0,568	0,798	0,598
	OD	0,409	0,592	1,983
	Ortofosfato	0,001	0,119	0,166

Fonte: O Autor (2020).

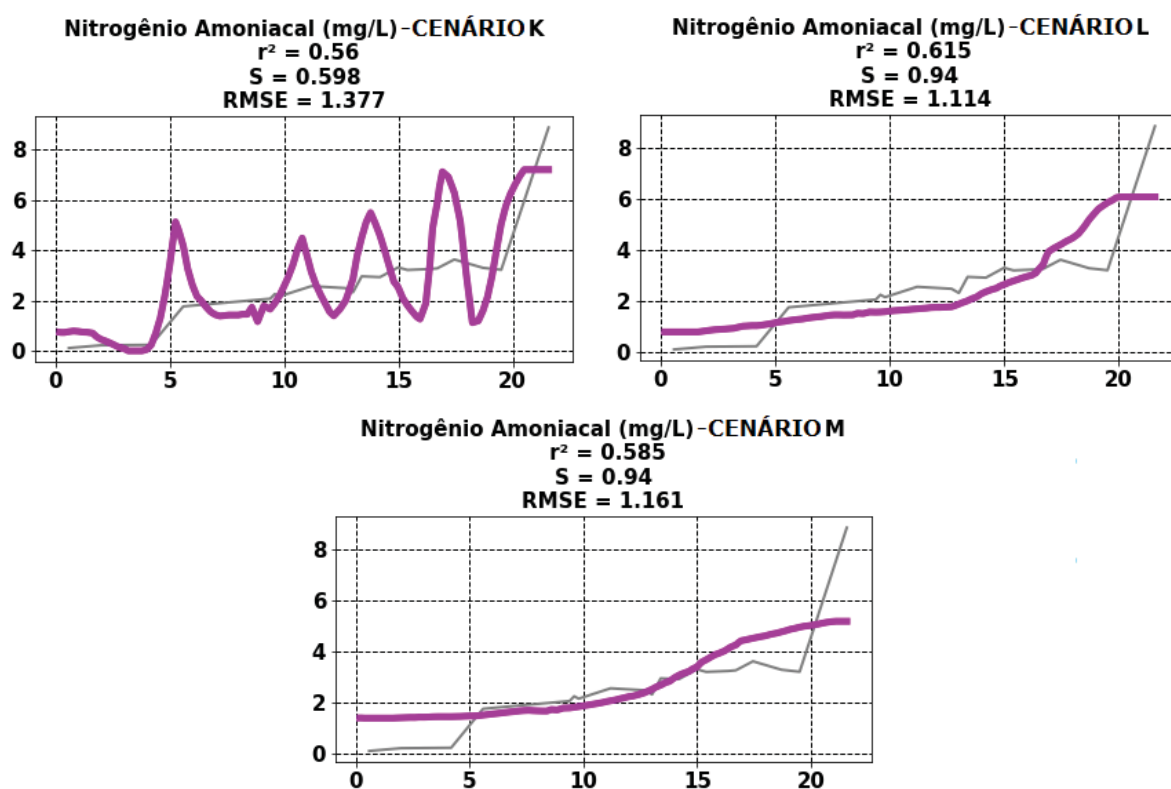
É possível analisar que houveram comportamentos distintos de cada um dos cenários entre G-J, seguindo parâmetros (como observado na 20). Não houve consistência na apresentação dos dados, enquanto o cenário J apresentou uma representação melhor na distribuição de nitrogênio amoniacal do que os demais cenários, este apresentou comportamento totalmente aleatório tanto para o OD, como para o ortofosfato. A falta de dados nos pontos iniciais ainda prejudicou a representação concreta dos dados medidos, gerando linhas constantes por quilômetros. A análise ter eliminado tantos pontos próximos afetou negativamente o resultado geral de todos os cenários supracitados.

Como existe a possibilidade, ainda, de que os valores da krigagem estejam sendo afetadas por mudanças bruscas nas concentrações dos nutrientes em curtas distâncias, geraram-se mais três cenários que eliminaram pontos que se encontravam a menos de 350 (cenário K), 700 (cenário L) e 1.000 (cenário M) metros de distância de algum outro ponto a jusante, para estes cenários, quando houvessem estas sobre-



posições, optou-se por manter o ponto a montante do impasse. As figuras 46, 47, 48, 49 e 50 ilustram os comportamentos geoestatísticos obtidos pelas krigagem destas distribuições amostrais.

Figura 46 – Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários K, L e M



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Apenas o cenário K apresentou curvas senoidais na geração das concentrações de nitrogênio amoniacal, como ilustrado no gráfico da figura 46.

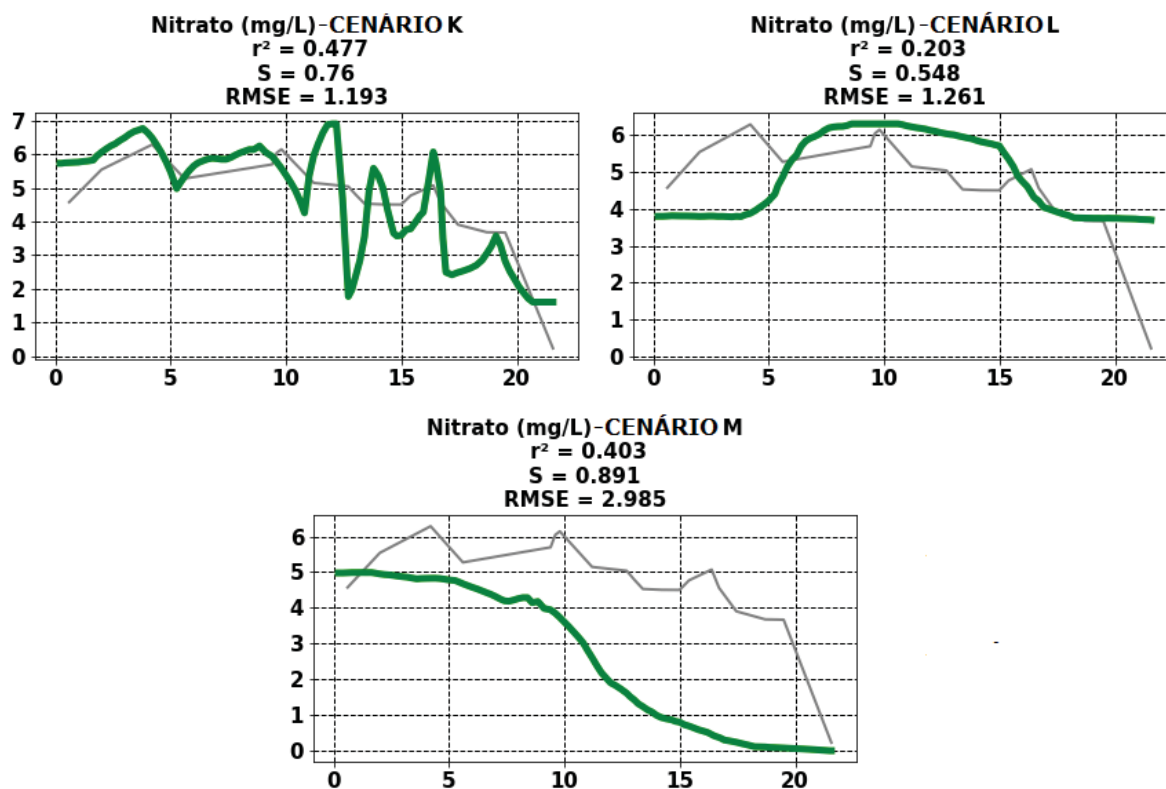
Enquanto, os cenários L e M apresentaram linhas congruentes com o comportamento das medições, mesmo a série de dados se mantendo tendenciosa. Logo, existe a possibilidade da correção da krigagem apenas por meio do rearranjo da série amostral. Ambos cenários apresentaram curvas regulares com crescimento contínuo, assim como as medições realizadas e utilizadas como base, mas, não houve uma compreensão total tanto do pico, apresentado no P20, (em que o cenário L tendeu para o ponto médio entre a diferença do P19 e P20), como nos pontos iniciais, que apresentam os menores valores da série (em que ambos os cenários sobrevalorizaram estas regiões).

Estas diferenças, apesar de graficamente parecerem não tão significativas, resultam em valores do coeficiente de Pearson relativamente baixos para uma distribuição que evitou a senoide, tendendo aos pontos amostrados. Além dessa situação, ainda, o RMSE de ambos os cenários, também, se aproximam daquele apresentado



pelo cenário K (mesmo havendo senoide), reforçando a necessidade da análise completa das distribuições, gráfica e estatisticamente.

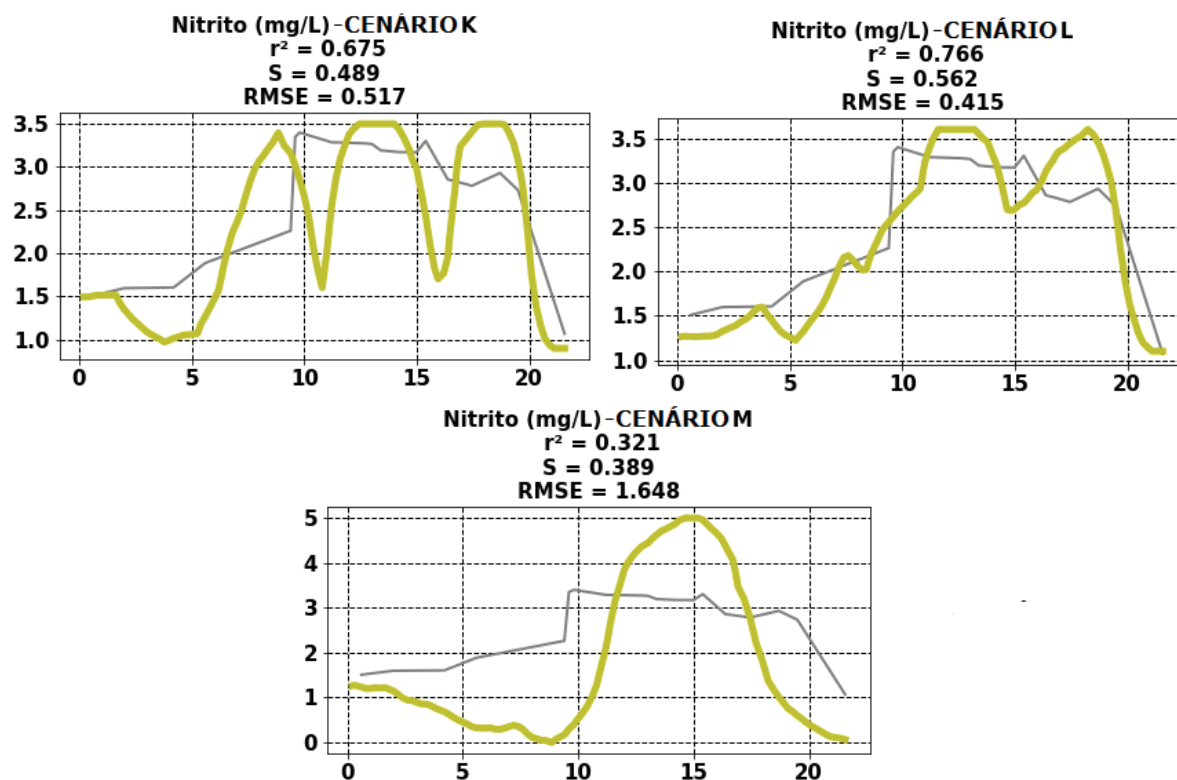
Figura 47 – Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários K, L e M



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Ao se comparar as distribuições de nitrato (figura 47) com os valores obtidos para a distribuição de nitrogênio amoniacal (figura 46), é possível notar a defasagem na geração dos dados da distribuição no segundo parâmetro. Mesmo não havendo a geração de senoides (nos cenários L e M), os valores gerados formaram gráficos díspares daqueles utilizados na amostragem.

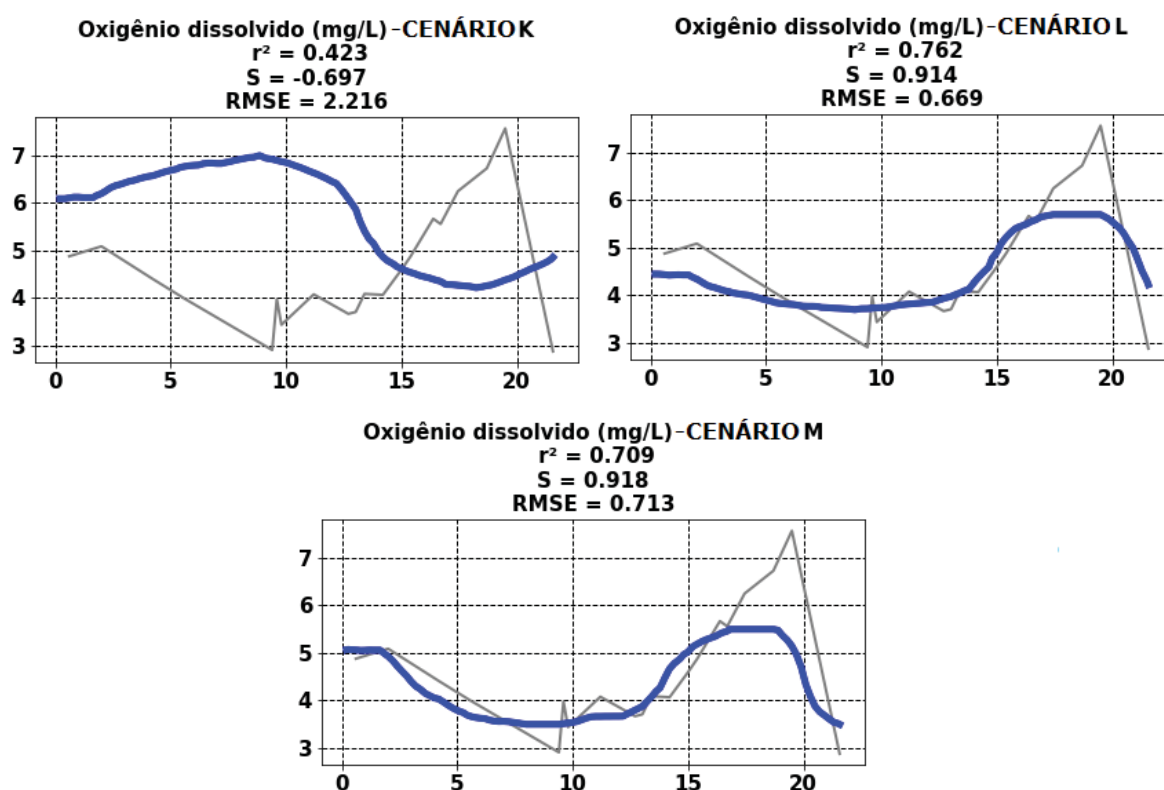
Figura 48 – Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários K, L e M



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Assim como ocorreu com a distribuição de nitrato (figura 47), a distribuição de nitrito (figura 48), para o cenário M, não gerou curvas senoides periódicas, mas, apesar disto, ainda houve um comportamento aleatório à base de dados utilizada para a geração dos mapas geoestatísticos. Enquanto o cenário L, representou, sem grande variação, com bons coeficientes e baixo erro, a distribuição base.

Figura 49 – Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários K, L e M

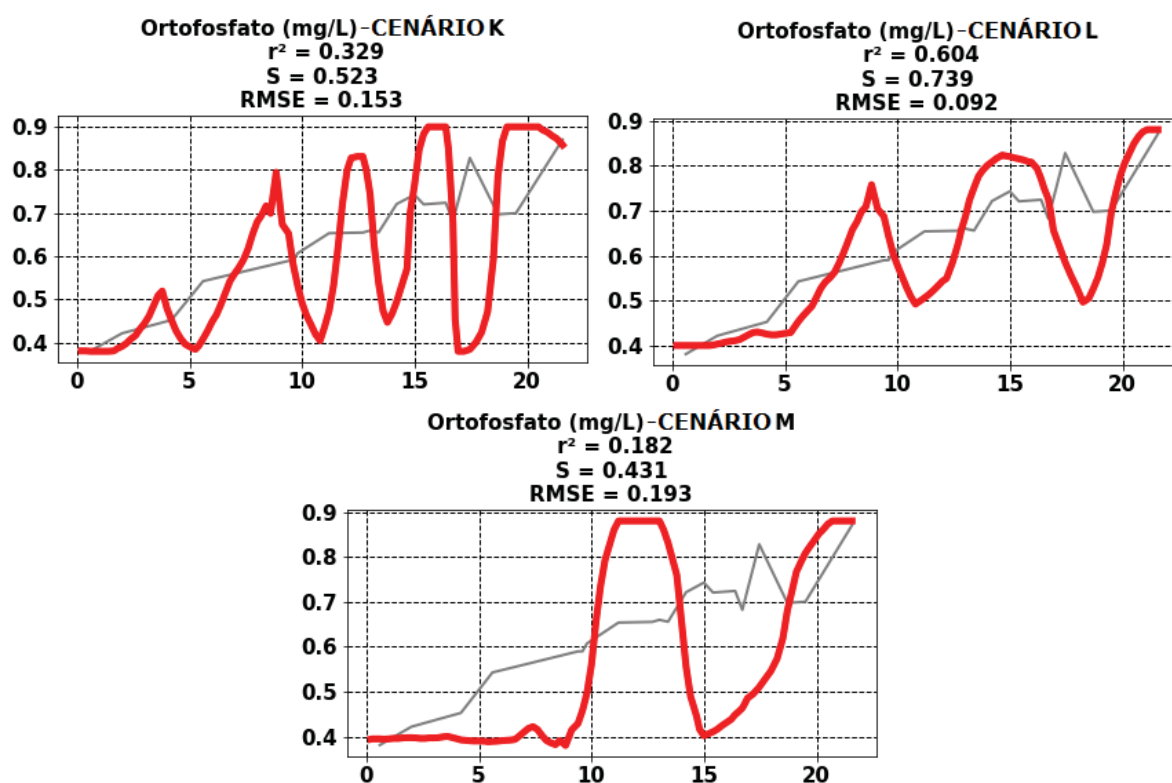


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Como ilustrado pela figura 49, as concentrações de OD geradas pelo cenário K ao longo do rio apresentam, pela primeira vez, um expressivo valor negativo em alguns dos coeficientes (-0,697 para o coeficiente de Spearman). Enquanto, para os cenários L e M, a representação do comportamento da concentração deste parâmetro se deu como consistente.

Tendo em vista que o papel de todos os cenários gerados era o de analisar como a krigagem ordinária, com o método linear, se comportaria quando houvesse a re-linearização dos dados gerados à sua superfície, fruto de diferentes cenários amostrais, a presença de um coeficiente de correlação negativo com a base de dados utilizada para a geração deste modelo interpolado aponta, certamente, para o aspecto de que o método utilizado não representa, de maneira congruente, os dados utilizados como base, tornando seus resultados análogos à aleatoriedade, ou seja, a contraposição da tendência pela utilização deste cenário amostral não se mostrou eficiente.

Figura 50 – Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários K, L e M



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

A modelagem da distribuição de ortofosfato ao longo do rio dos cenários K, L e M, novamente se apresentam com curvas senoidais pronunciadas (como apresentado no gráfico da figura 50).

Para uma melhor visualização do ordenamento dos valores dos coeficientes utilizados na análise da resposta da modelagem dos cenários K, L e M, estes se encontram resumidos na tabela 21.

Tabela 21 – Resumo da análise dos cenários K, L e M

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>K</b>	N. Amon.	0,56	0,598	1,377
	Nitrato	0,477	0,76	1,193
	Nitrito	0,675	0,489	0,517
	OD	0,423	-0,697	2,216
	Ortofosfato	0,329	0,523	0,153
<b>L</b>	N. Amon.	0,615	0,94	1,114
	Nitrato	0,203	0,548	1,261
	Nitrito	0,766	0,562	0,415
	OD	0,762	0,914	0,669
	Ortofosfato	0,604	0,739	0,092
<b>M</b>	N. Amon.	0,585	0,94	1,161
	Nitrato	0,403	0,891	2,985
	Nitrito	0,321	0,389	1,648
	OD	0,709	0,918	0,713
	Ortofosfato	0,182	0,431	0,193

Fonte: O Autor (2020).

Apesar da melhor modelagem do nitrogênio amoniacal, quando comparados com o grupo A-F e G-J, e a falta de senoides na distribuição de nitrato e OD, para os cenários L e M, a representação dos demais parâmetros não foi suficientemente consistente para a determinação de que apenas o espaçamento físico, logo, uma possível sobreposição de dados, seja a causa para a re-linearização da krigagem não estar sendo representativa da base de dados.

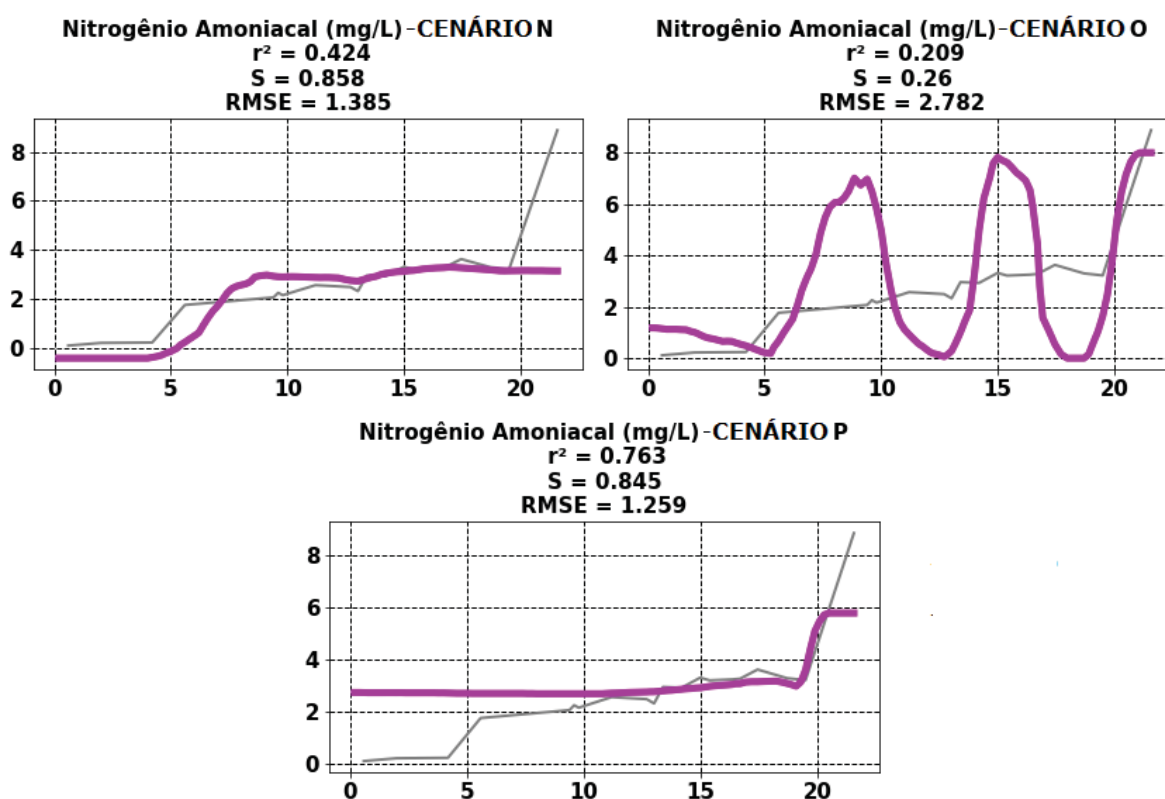
Mas, devido ao bom acoplamento dos dados gerados e medidos no nitrogênio amoniacal, nos cenários L e M, ainda existe a possibilidade de que haja alguma forma de se contrapor as tendências das distribuições de maneira consistente, ao longo de todo o rio e para todos os parâmetros analisados, independentemente do comportamento destes.

Para confirmar a possibilidade de uso de uma base de dados pequena (e não ser um problema a eliminação contínua de pontos amostrais - utilizaria-se a distribuição de OD que tem sido relativamente consistente como base para análise), foram gerados dados a partir de pontos amostrais aleatórios. Para o cenário N, foram eliminados os pontos que continham numeração ímpar, para o cenário O, os pontos que continham numeração par e para o cenário P seriam os pontos comumente inspecionados em outros estudos (especialmente o projeto Integra II).

Os cenários N, O e P tem os seus valores ilustrados nas figuras 51, 52, 53, 54

e 55.

Figura 51 – Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários N, O e P

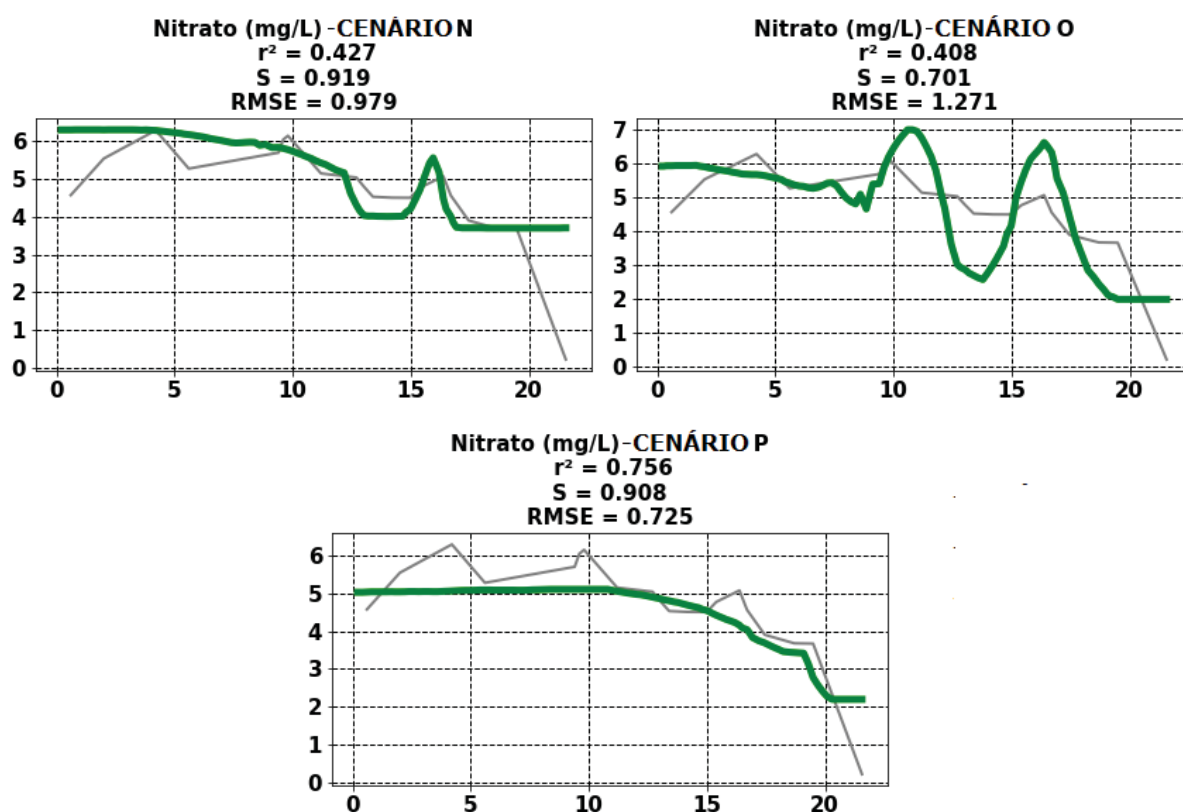


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Como ilustrado no gráfico da figura 51, o cenário O apresentou curvas senoidais periódicas e nenhuma informação pode ser retirada desta re-linearização. O cenário P sofreu da formação de uma linha constante pouco informativa (causada pelo baixo número de pontos amostrais utilizados na sua geração), apesar de não ter sido gerada aleatoriedade. Mesmo com este cenário tendo gerado o maior coeficiente de Pearson e o menor RMSE (0,763 e 1,259, respectivamente), a pequena quantidade de *inputs* proveu um modelo linear por mais de 19 quilômetros.

O cenário N apresentou um comportamento congruente com aquele utilizado pela sua geração (já que este eliminou o P20), mas devido à falta de informações sobre o pico formado, os dados não geraram alteração entre o P19 e P20, causando um RMSE relativamente alto (1,385), assim como diminuindo o coeficiente de Pearson (0,424).

Figura 52 – Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários N, O e P



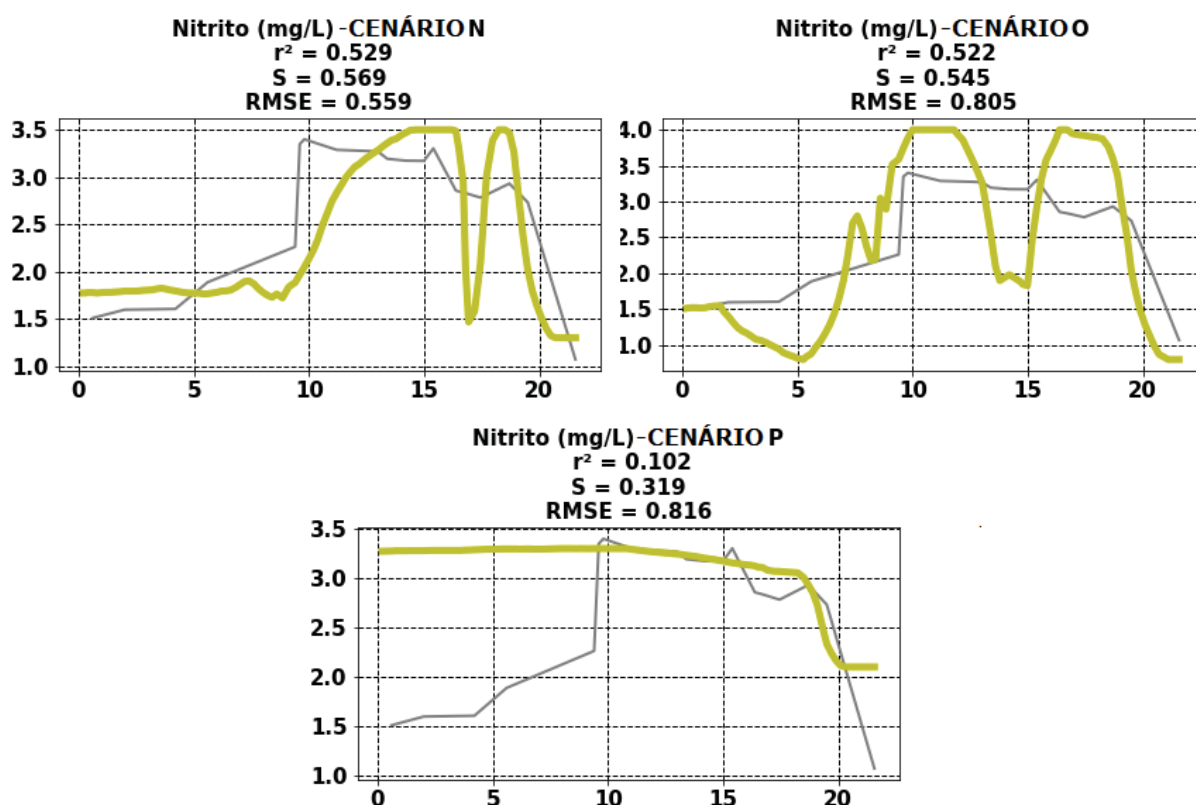
Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Assim como ilustrado no gráfico 52, novamente a falta de dados de entrada para o cenário P prejudicou a performance da re-linearização da krigagem ordinária, tornando-a uma linha com pouca variação, semi-constante, mesmo apresentando o maior valor de coeficiente de Pearson e o menor erro ( $0,756$  e  $0,725 \text{ mg L}^{-1}$ ), há pouca relação com os valores realmente amostrados. O cenário O apresentou comportamento senoidal nesta distribuição.

O cenário N apresentou, ainda, uma boa relação comportamental com os valores medidos, mas, devido à eliminação amostral do P20, a queda presenciada entre o P19 e P20 não foi representada, mas pela primeira vez em alguma das re-linearizações realizadas até o momento, o comportamento de pequenos vales e picos presentes nas distribuições medidas foi representada pela krigagem. Mas, devido a supervalorização prévia à distância de 12 quilômetros, menos da metade da modelagem pode ser observada como contendo informações congruentes (deve ser estimado como fraco o comportamento apresentado após o P19, quando da não queda da tendência).



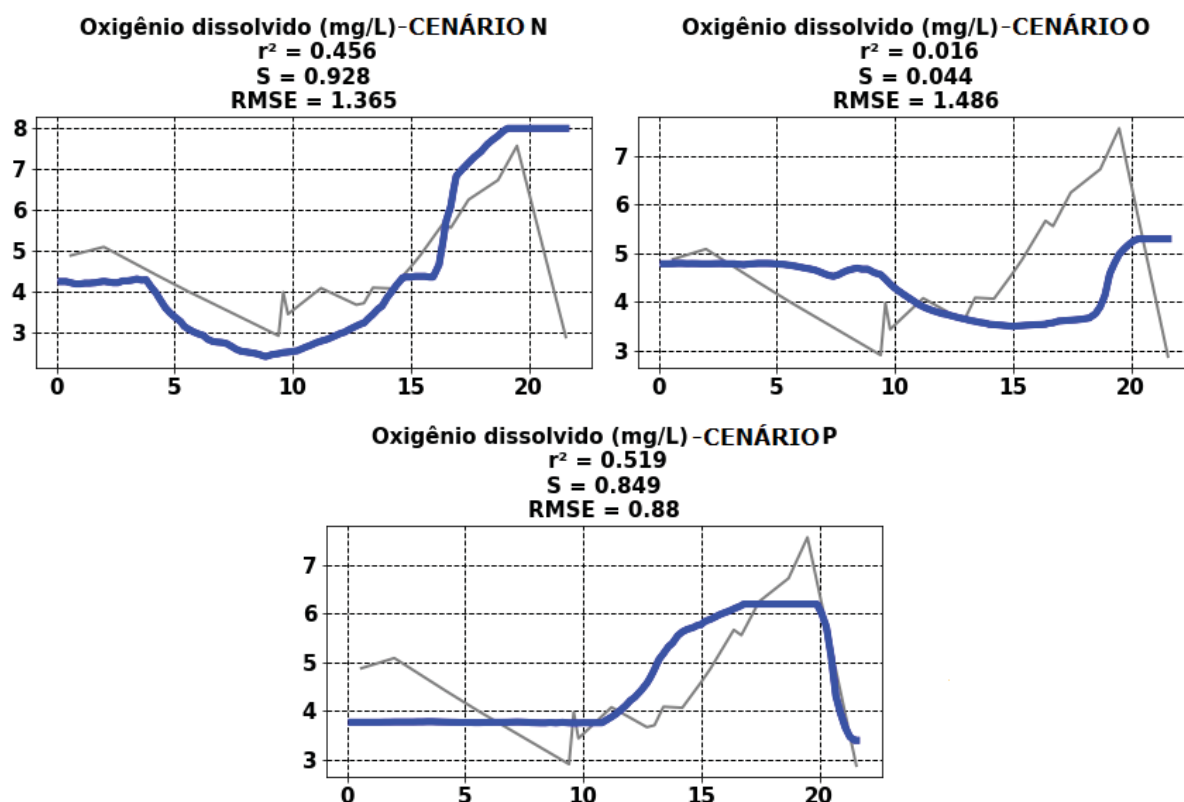
Figura 53 – Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários N, O e P



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Como ilustrado pelo gráfico da figura 53, o comportamento dos cenários da distribuição de nitrito O e P apresentaram os mesmos problemas apontados nas figuras 51 e 52. O cenário N, que não contém na sua base de dados de entrada o P20, apresentou a queda de concentração do nitrito entre o P19 e P20, devido ao movimento senoidal apresentado previamente, entre o km 12 e 13, é possível que isso seja o resultado de uma curva senoidal, invalidando assim os valores deste cenário.

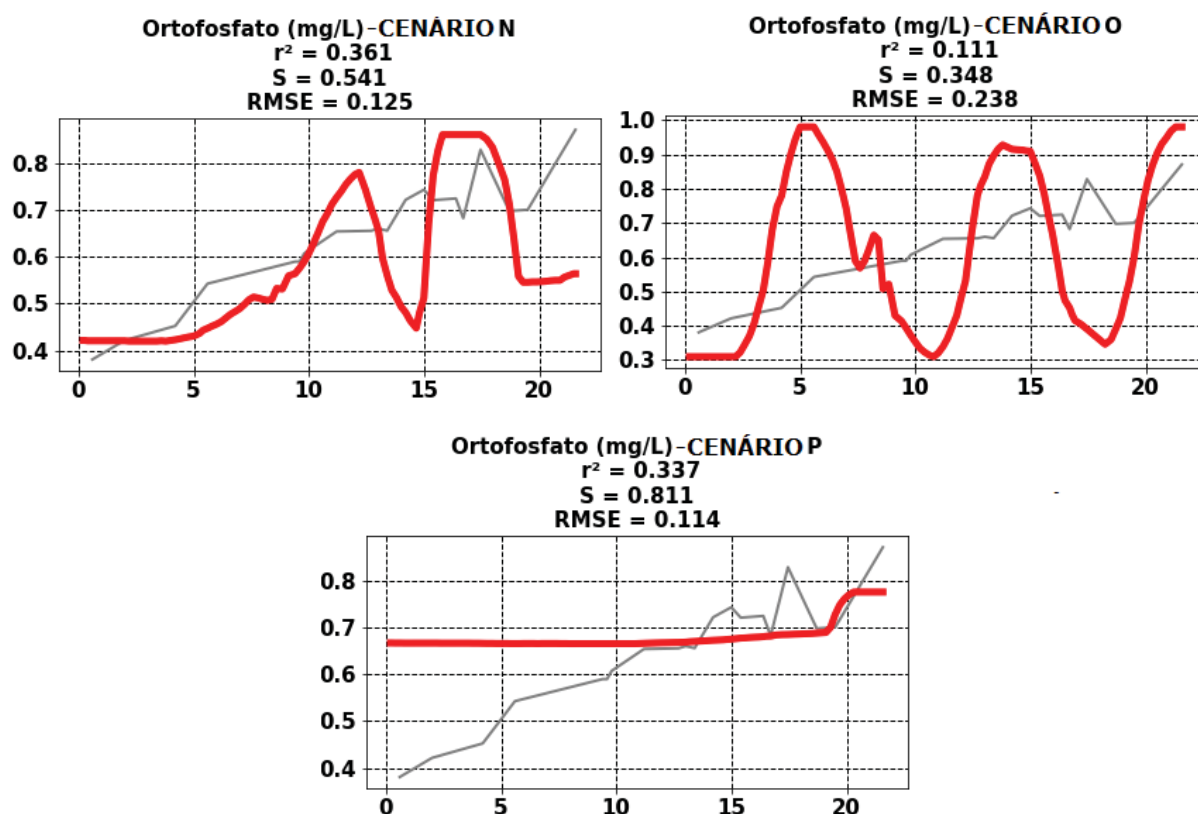
Figura 54 – Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários N, O e P



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Como ilustrado na figura 54, a falta do P20 na análise do cenário N resultou na série de dados não retornando ao mínimo apresentado neste ponto. O cenário O se apresenta como totalmente aleatório à base de dados. O cenário P sofreu pouco pela pouca quantidade de pontos de entrada, apresentando um comportamento comparável aos cenários A-J, que não resultaram em senoides.

Figura 55 – Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários N, O e P



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson;  $S$  = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Tanto o cenário O, quanto o N, apresentaram comportamentos análogos à aleatoriedade, com baixos valores dos coeficientes de Pearson, assim como tendo curvas senoidais periódicas. O cenário P sofreu, novamente, com a falta de dados de entrada, resultando em uma distribuição próxima a uma linha constante durante todo o curso do rio.

A fim de analisar generalizadamente a performance destes cenários, os valores dos coeficientes utilizados na análise da resposta da modelagem dos cenários N, O e P se encontram resumidos na tabela 22.

Tabela 22 – Resumo da análise dos cenários N, O e P

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>N</b>	N. Amon.	0,424	0,858	1,385
	Nitrato	0,427	0,919	0,979
	Nitrito	0,529	0,569	0,559
	OD	0,456	0,928	1,365
	Ortofosfato	0,361	0,541	0,125
<b>O</b>	N. Amon.	0,209	0,26	2,782
	Nitrato	0,408	0,701	1,271
	Nitrito	0,522	0,545	0,805
	OD	0,016	0,044	1,486
	Ortofosfato	0,111	0,348	0,238
<b>P</b>	N. Amon.	0,763	0,845	1,259
	Nitrato	0,756	0,908	0,725
	Nitrito	0,102	0,319	0,816
	OD	0,519	0,849	0,88
	Ortofosfato	0,337	0,811	0,114

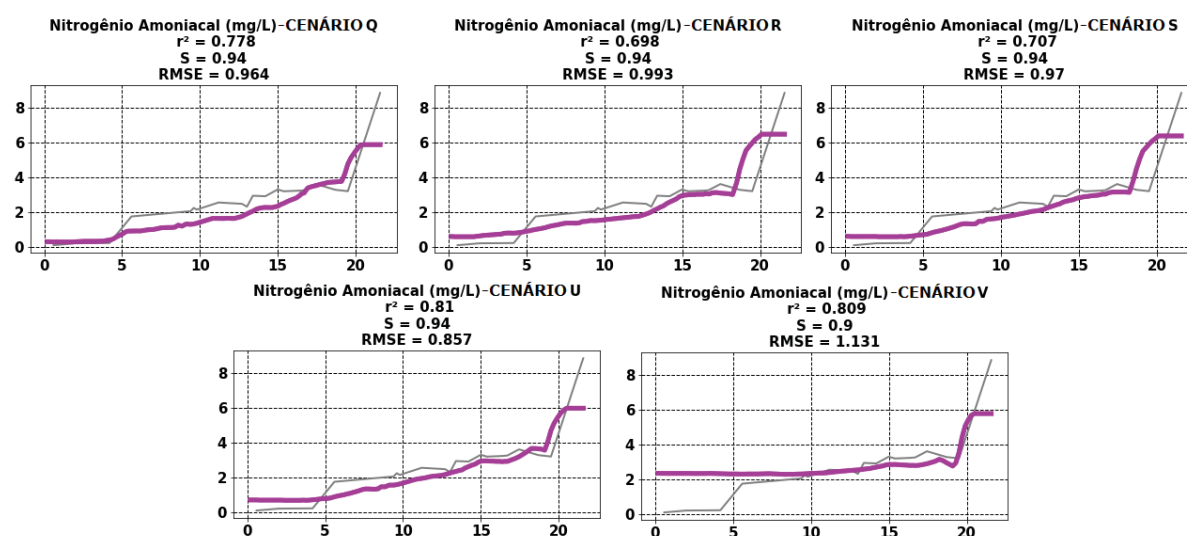
Fonte: O Autor (2020).

Como representado na tabela 22, apesar de algumas representações terem apresentado certa consistência, como o nitrogênio amoniacal e o nitrato do cenário N, além dos valores altos do coeficiente de Pearson para o cenário P, é possível perceber que há, ainda, certa aleatoriedade embutida nas distribuições, não resultando em distribuições da re-linearização da superfície de krigagem condizentes com os valores realmente presentes no rio. Como apresentado pelos resultados de altos valores de coeficiente de correlação de Pearson entre as distribuições realmente presentes no rio e a população de influência em cada um dos sítios amostrais, presente na seção anterior. Desta forma, é possível que haja uma contraposição da tendência apresentada pelas concentrações amostradas dos nutrientes na geração de modelos que considerem não a eliminação de pontos individuais (como os cenários A-F), destacamentos longitudinais/dimensionais (como os cenários G-J), proximidade espacial (como os cenários K, L e M) ou aleatórios (como os cenários N, O e P) e sim por passos populacionais.

Foram gerados, então, 5 cenários que utilizaram a hipótese dos passos populacionais (e socioeconômicos) na eliminação dos pontos que serviriam como base para a modelagem. Os cenários Q, R e S utilizaram como passo 50, 80 e 100 mil habitantes, respectivamente. Enquanto os cenários U e V utilizaram como passo a presença de mil e dois mil habitantes de zonas de ocupação irregular.

Os modelos gerados utilizaram (devido à sua premissa) menos dados do que os presentes nas amostras totais. O cenário U utilizou o maior número de pontos, com 11, o S utilizou o menor número, contando com apenas 5 (assim como o cenário P). Os cenários Q e V utilizaram 9 pontos cada, e, por último, o cenário R abriu mão de 7 pontos. Os valores gerados por estes cenários estão ilustrados nos gráficos 56, 57, 58, 59 e 60, a seguir.

Figura 56 – Distribuições geoestatísticas de nitrogênio amoniacal - Cenários Q, R, S, U e V



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Assim como apresentado pelo gráfico 56, nenhum dos modelos de nitrogênio amoniacal, que utilizaram a premissa da interação social na poluição, convergiu a uma curva senoidal. É visível a melhora no comportamento de todas as distribuições, quando comparada com todos os demais cenários gerados até o momento. Todos estes cenários geraram distribuições que apresentaram coeficiente de correlação de Spearman superior a 0,9.

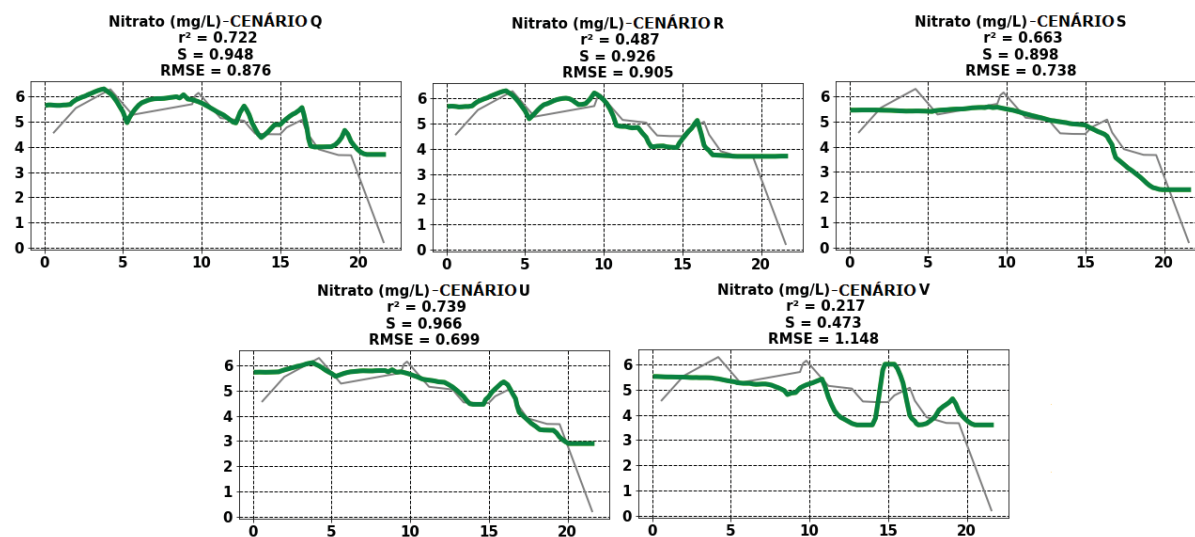
O único modelo que apresentou um comportamento destoante da realidade foi o cenário V, que, devido à pequena quantidade de dados de entrada criou uma linha constante durante os 5 primeiros quilômetros do curso, sobrevalorizando a distribuição neste período.

Os cenários U e Q apresentam os maiores valores do coeficiente de correlação de Pearson (0,81 e 0,778, respectivamente), assim como os dois menores erros médios (0,857 e 0,964 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente).

Todos os modelos, igualmente, não alcançaram o pico de nitrogênio amoniacal presente no P20, mas, todos geraram uma linha que permanece constante durante 1,5 quilômetros com concentração próxima a 6 mg L<sup>-1</sup>, se aproximando de uma linha

que corta intermediariamente a diferença das concentrações medidas entre o P19 e o P20.

Figura 57 – Distribuições geoestatísticas de nitrato - Cenários Q, R, S, U e V



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

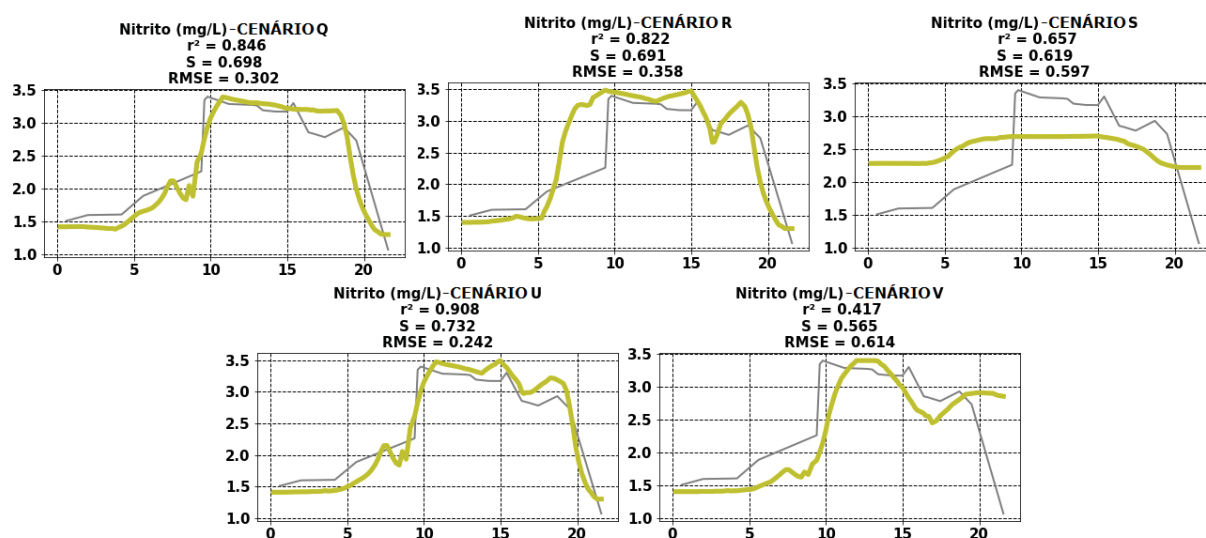
O gráfico 57 demonstra, novamente, o comportamento congruente na distribuição re-linearizada de nitrato em todos os modelos, com exceção do cenário V, que apresentou um pequeno comportamento senoidal após a marca dos 11 quilômetros. Mesmo com isto, ainda assim a representação se deu de maneira muito correlata nos demais modelos. O pequeno pico de concentrações ocorrido entre o 15º e 16º quilômetro, assim como os pequenos vales formados a montante desta marca, foram bem representados nos cenários Q, R e U. Estes apresentaram uma boa correlação de Spearman, com todos sendo superiores a 0,92, além de um baixo erro médio.

O coeficiente de correlação de Pearson do cenário R, apesar deste apresentar um comportamento congruente com a série de dados de entrada, ficou defasado. Isto é devido, principalmente, à falta de representação, em todos os modelos, do mínimo apresentado após o ponto P19.

Novamente, o cenário S sofreu pela falta de dados de entrada na geração do modelo, mesmo este possuindo apenas dois dados a menos do que o cenário R, que não sofreu por esta limitação. A figura 58 apresenta o comportamento da distribuição de nitrito, e a figura 59, de OD por estes mesmos cenários.

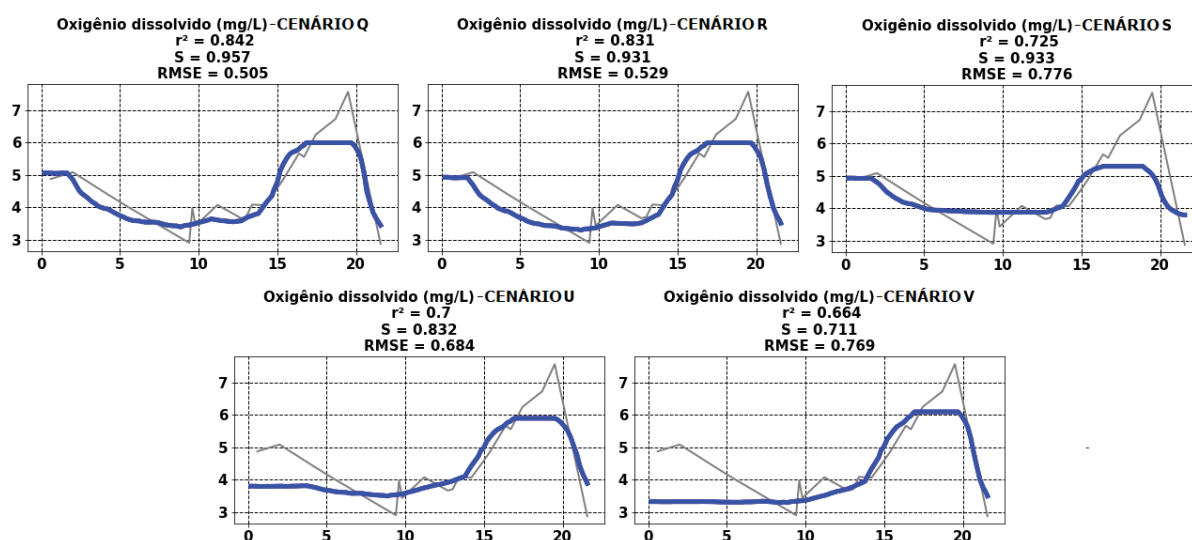


Figura 58 – Distribuições geoestatísticas de nitrito - Cenários Q, R, S, U e V



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Figura 59 – Distribuições geoestatísticas de oxigênio dissolvido - Cenários Q, R, S, U e V

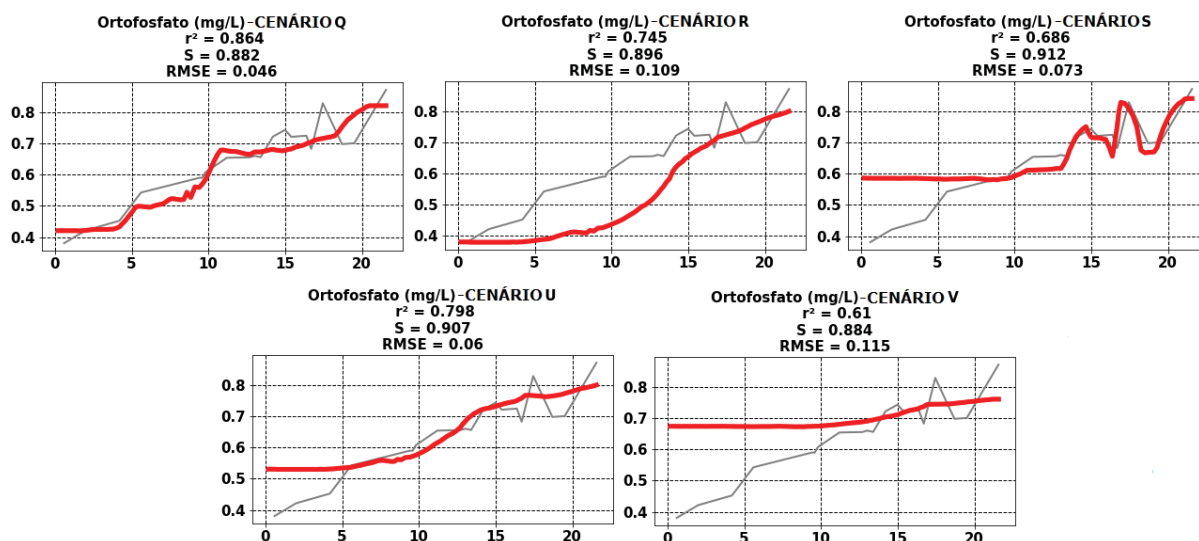


Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Assim como esperado, pelo fato de não haver tendência (segundo a análise de Mann-Kendall, tabela 17) nas distribuições de nitrito e oxigênio dissolvido apresentaram um comportamento congruente com aqueles apresentados pela amostragem. Para ambos os parâmetros modelados, os cenários S e V sofreram pelo pequena quantidade de dados de entrada, resultando na única distribuição que não apresentou comportamento representativo, o nitrito interpolado pelo cenário S, que, apesar de apresentar valores razoáveis dos coeficientes de análise ( $r^2 = 0,657$ ,  $S = 0,619$  e  $RMSE = 0,597$ ) houve pouca variação, que não interpolou bem os dados amostrados.

A distribuição e nitrito do cenário V apresentou um comportamento aquém daqueles amostrados após o 11º quilômetros, gerando um pequeno grupo de parábolas que se aproximam, mas não representam, a distribuição. Além disto, a diferença apresentada no P20 não é englobada neste modelo.

Figura 60 – Distribuições geoestatísticas de ortofosfato - Cenários Q, R, S, U e V



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

Mesmo que nenhum cenário, entre A-P, tenha sido capaz de representar de maneira aceitável a distribuição de ortofosfato ao longo do rio, todos os cenários que levaram em consideração o passo demográfico foram capazes de representar de maneira real a distribuição do ortofosfato ao longo do rio, mesmo com o cenário V apresentando comportamento de falta de dados.

Os cenários Q e U apresentaram os maiores valores dos coeficientes de Pearson, 0,864 e 0,798, respectivamente, além de apresentar comportamento congruente com aquele apresentado pelas distribuições presentes no rio.

Para uma visão geral da modelagem utilizando-se de passos demográficos, os valores dos coeficientes utilizados na análise da resposta da modelagem dos cenários Q, R, S, U e V se encontram resumidos na tabela 23.

Tabela 23 – Resumo da análise dos cenários Q, R, S, U e V

Cenário	Parâmetro	$r^2$	S	RMSE
<b>Q</b>	N. Amon.	0,778	0,94	0,964
	Nitrato	0,722	0,948	0,876
	Nitrito	0,846	0,698	0,302
	OD	0,842	0,957	0,505
	Ortofosfato	0,864	0,882	0,046
<b>R</b>	N. Amon.	0,698	0,94	0,993
	Nitrato	0,487	0,926	0,905
	Nitrito	0,822	0,691	0,358
	OD	0,831	0,931	0,529
	Ortofosfato	0,745	0,896	0,109
<b>S</b>	N. Amon.	0,707	0,94	0,97
	Nitrato	0,663	0,898	0,738
	Nitrito	0,657	0,691	0,597
	OD	0,725	0,933	0,776
	Ortofosfato	0,686	0,912	0,073
<b>U</b>	N. Amon.	0,81	0,94	0,857
	Nitrato	0,739	0,966	0,699
	Nitrito	0,908	0,732	0,242
	OD	0,7	0,832	0,684
	Ortofosfato	0,798	0,907	0,06
<b>V</b>	N. Amon.	0,809	0,9	1,131
	Nitrato	0,217	0,473	1,148
	Nitrito	0,417	0,565	0,614
	OD	0,664	0,711	0,769
	Ortofosfato	0,61	0,884	0,115

Fonte: O Autor (2020).

Para uma visão geral das diferenças apresentadas pelos modelos que seguiram métodos de obtenção dos cenários amostrais, os valores médios dos coeficientes utilizados na análise da resposta da modelagem, separados em seus respectivos grupos (semelhança na razão da geração), se encontram resumidos na tabela 24.

Tabela 24 – Médias dos comportamentos das distribuições produzidos em cada grupo

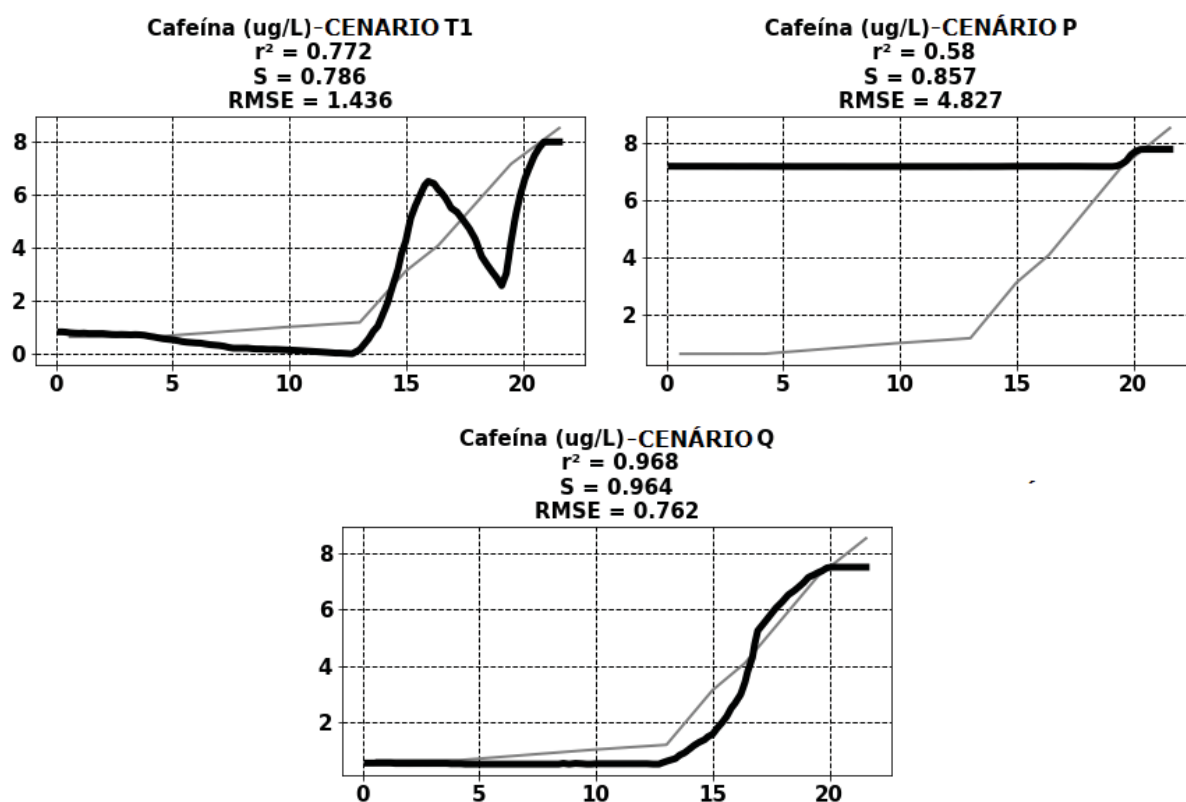
Grupo	Parâmetro	$r^2$	Média	
			S	RMSE
<b>Individual</b>	N. Amon.	0,459	0,521	1,837
	Nitrato	0,259	0,395	2,409
<b>Cenários A-F</b>	Nitrito	0,622	0,524	0,759
	OD	0,696	0,920	0,733
	Ortofosfato	0,354	0,571	0,346
<b>Dimensional</b>	N. Amon.	0,502	0,543	1,839
	Nitrato	0,200	0,285	2,349
	Nitrito	0,724	0,703	0,468
<b>Cenários G-J</b>	OD	0,652	0,794	1,046
	Ortofosfato	0,453	0,610	0,111
<b>Proximidade</b>	N. Amon.	0,587	0,826	1,217
	Nitrato	0,361	0,733	1,813
	Nitrito	0,587	0,480	0,860
<b>Cenários K, L e M</b>	OD	0,631	0,378	1,199
	Ortofosfato	0,372	0,564	0,146
<b>Aleatório</b>	N. Amon.	0,465	0,654	1,809
	Nitrato	0,530	0,843	0,992
	Nitrito	0,384	0,478	0,727
<b>Cenários N, O e P</b>	OD	0,330	0,607	1,244
	Ortofosfato	0,270	0,567	0,159
<b>Demográfico</b>	N. Amon.	0,760	0,932	0,983
	Nitrato	0,566	0,842	0,873
	Nitrito	0,730	0,675	0,423
<b>Cenários Q-V</b>	OD	0,752	0,873	0,653
	Ortofosfato	0,741	0,896	0,081

Fonte: O Autor (2020).

Como última análise realizada, a distribuição da cafeína ao longo do rio (ilustrada na figura 61), dentro dos cenários de amostragem T1, P e Q resumem os três casos mais comuns encontrados neste estudo: aqueles que contaram com poucos pontos (cenário P representando a si, além dos cenários S e V), aqueles que apresentaram um comportamento senoidal e periódico ao longo do rio, sofrendo com a influência de uma variável determinística (cenários T1, A-F, G-J, K,L e M, assim como o grupo de amostragem N e O e inclui-se neste grupo, ainda, os cenários T e T1) e foram estudados ainda, aqueles cenários que seguiram a lógica demográfica para

determinar quais pontos seriam eliminados (Q, R, S, U e V).

Figura 61 – Distribuições geoestatísticas de Cafeína - Cenários T1, P e Q



Legenda:  $r^2$  = Coeficiente de correlação de Pearson; S = Coeficiente de correlação de Spearman; RMSE = Raiz Quadrada do Erro Médio

O cenário P demonstra os efeitos da sub-amostragem no modelo da Krigagem ordinária com método linear (já que este conta com apenas 5 pontos), a linha constante durante quase 90% do curso do rio pouco informa, se isso, sobre a condição real do rio, não há qualquer forma de se analisar como a re-linearização da krigagem afetou a distribuição e a modelagem geoestatística, já que esta está simplificada ao extremo. Existe a necessidade da provisão de mais informação, mais dados, para que o modelo possa ser realizado de uma maneira que represente o que realmente ocorre no curso d'água.

O cenário T1 se demonstra não regular, com uma curva senoidal pronunciada, com comportamento análogo à aleatoriedade - causado principalmente pela tendência acentuada da distribuição de cafeína e a falta de contraposição na amostragem. Existe a necessidade, não de mais dados, e sim, de uma melhor maneira de se assimilar o comportamento da krigagem na sua linearização

A distribuição gerada pelo cenário Q aproxima-se muito dos dados utilizados como base para o modelo. Não há a geração de curvas senoidais, tampouco de periodicidade de picos, ou de grande descolamento do modelo da base de dados original. A tendência apresentada pelos dados amostrados, os resíduos criados pela variável

determinística, que não a espacialidade, é contraposta pela amostragem ser realizada em função de um passo populacional. Denotando, veementemente, que para o conhecimento específico, além de abrangente e generalizado, do comportamento da poluição ao longo de corpos hídricos urbanos, o estudo da situação social dos habitantes da sua bacia é de essencial importância.

Este argumento, ainda, é corroborado pelo exposto na tabela 24, que demonstra, visivelmente, a melhora geral na modelagem geoestatística, na re-linearização de superfícies geradas a partir de krigagem ordinária, quando os pontos amostrais foram definidos por passos demográficos. Independentemente da existência, ou não, de tendência dos dados brutos.

Devido a estes resultados, assim como pelo apontado por outros estudos (LI et al., 2010; JARDIM et al., 2012; KATUKIZA et al., 2012; KELMAN, 2015; ZHANG et al., 2016; BAKEN et al., 2018; BURNS et al., 2018; GARG et al., 2018; BODRUD-DOZA et al., 2019; CROSSMAN et al., 2019), é possível inferir que a principal causadora das alterações nas concentrações destes compostos é a população (como é possível analisar a sua correlação amostral no gráfico 29), em todos os parâmetros, existe uma normalização teórica dos dados (quando o passo demográfico é bem empregado), que tende a corrigir o comportamento da modelagem geoestatística re-linearizada, aplicada a rios urbanos.

Os resultados apontam que gestores de recursos hídricos, no momento em que estiverem a decidir campanhas amostrais, se beneficiariam em estabelecer como base passos demográficos/populacionais congruentes com a sua região e com o corpo hídrico em questão, fazendo com que haja uma melhor distribuição de pontos amostrais ao longo do rio. Para o caso do rio Atuba, o valor deste passo amostral é de 50.000 habitantes, já que a definição da população total se dá de maneira mais fácil do que determinar o número de pessoas que habitam em ocupação irregular.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados apontam que o rio Atuba é um rio que sofre com influência da população habitante de sua bacia ao longo de todo seu curso. Seja isto por lançamento de esgotos não-tratados, assim como, pelo escoamento superficial que leva materiais contaminantes às suas águas.

A krigagem ordinária, um dos métodos básicos de interpolação de valores espaciais, apesar de gerar superfícies/áreas, pode ser re-linearizada para compreender apenas o curso de um rio urbano. Apesar de neste trabalho não ter sido contraposta a eficiência de outros modelos de Krigagem (foi apenas analisada a performance por Krigagem Ordinária, não sendo analisada a performance da Krigagem Universal, Simples ou Disjuntiva), assim como outros métodos de obtenção de variogramas (sendo analisada apenas a performance do método linear, não expandindo o estudo para a análise dos métodos Gaussiano, esférico, exponencial, entre outros), ainda foi possível denotar a melhora na modelagem do curso de um rio, se baseando apenas em cenários amostrais.

Para este fim, este estudo aponta que deve ser tomado o cuidado para que amostragem dos valores seja realizada em função do número de habitantes totais que influem em cada ponto do rio. Para o caso do rio Atuba, este método consistiria em realizar uma amostra a cada 50.000 habitantes (denominando que o passo demográfico para este método estatístico é de extrema importância - para evitar a desassociação dos valores gerados daqueles realmente presente no rio).

Acredita-se que gestores de recursos hídricos poderiam tirar deste estudo dois produtos de informação que facilitariam o seu trabalho, além de melhorar o entendimento das ferramentas estatísticas de Krigagem ordinária e fornecer um maior conhecimento sobre as relações existentes entre a população residente de uma bacia, com o seu curso hídrico.

O primeiro ponto observado que seria de interesse de gestores de recursos hídricos é: a população interfere na biota aquática e no comportamento da poluição de um rio urbano - Provendo altas correlações entre a população total de influência, principalmente, com as concentrações de nitrogênio amoniacal, ortofosfato e cáfeína. A parte da população que melhor se correlaciona com a situação da qualidade

da água do rio Atuba é aquela que se encontra em habitação não-permanente/não-regularizada, que não fará grandes investimentos em infra-estrutura sanitária pois vive à mercê de um órgão do governo, que este tome-lhe, ou não, a residência.

O segundo ponto de interesse seria: As campanhas amostrais realizadas por institutos, e pesquisas, ambientais se beneficiariam da análise populacional como parâmetro de definição dos locais a serem estudados.

Apesar deste estudo ter apontado uma melhor técnica amostral de uma coleta a cada 50.000 habitantes de influência sobre o corpo hídrico (independentemente da distancia percorrida no rio), é possível que existam outros passos populacionais possíveis, maiores ou menores, dependendo de como seria o comportamento destes parâmetros dentro de um corpo hídrico que esteja sob influência de uma densidade populacional maior, ou menor, além de cursos maiores. Um conselho pertinente aos tomadores de decisão, seria a realização de um trabalho análogo a este nos cursos d'água a que lhe competem, para que então seja definido um melhor planejamento amostral específico para cada rio.

O presente estudo apontou, por diversos momentos, para a necessidade de compreensão da população de influência sobre um curso d'água. Estes dados, apesar de não serem de simples levantamento, aprimorariam, em muito, a qualidade das análises ambientais realizadas, além de tornar a gestão de recursos hídricos mais abrangente. Denota-se, também, a necessidade de acompanhamento, por parte dos gestores, destes índices.

A dissociação de fatores socioeconômicos em pesquisas que analisam a qualidade da água prejudica a compreensão integral do comportamento da influência antrópica em corpos hídricos. Outros estudos devem ser realizados em outras regiões, a fim de apontar qual o comportamento da poluição, em função da população, em outros cenários.

Outro aspecto que poderia ser abordado por pesquisas futuras seria a análise de rios que possuam curso mais longo, fazendo com que sua bacia não abranja somente área urbana, mas sofra influência, também, de regiões rurais. Assim como, que sofram com a poluição por contaminantes de preocupação emergente de forma mais consistente do que a única amostra realizada (já que a única correlação encontrada destes compostos foi com a cafeína), fazendo com que seja possível determinar alguma correlação destes com alguns dos parâmetros socioeconômicos apresentados.

Outro ponto que deve ser levado em consideração para estudos futuros seria o impacto do período de chuvas nas correlações aqui apresentadas, já que a concentração de poluentes pode variar com a diluição causada pelos eventos chuvosos, além de pela sazonalidade presente nos rios.

Estudos futuros poderão abordar outros modelos geoestatísticos (como Krigagem Universal, Simples ou Disjuntiva), além de outros métodos, além do linear, afim de determinar o quanto a mudança destes fatores alterariam a acurácia dos modelos e sua capacidade de representação da situação real do rio.

## Referências

- ADEEL, M. et al. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, The Authors, v. 99, p. 107–119, 2017. ISSN 18736750. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>>.
- ÅGERSTRAND, M. et al. Improving environmental risk assessment of human pharmaceuticals. *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 9, p. 5336–5345, 2015. ISSN 15205851.
- AGUASPARANÁ. Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Alto Ribeira. Plano das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira: Relatório de diagnóstico. 2012. Disponível em: <..\%5Cbase\%5CCEHR 2007\01.pdf ..\%5Cbase\%5CC>.
- AL-JAWAD, J. Y. et al. A comprehensive optimum integrated water resources management approach for multidisciplinary water resources management problems. *Journal of Environmental Management*, v. 239, n. March, p. 211–224, 2019. ISSN 10958630.
- ALILOU, H. et al. A cost-effective and efficient framework to determine water quality monitoring network locations. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 624, p. 283–293, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.121>>.
- ANA. Agência Nacional das Águas. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Plano Nacional de Recursos Hídricos - Prioridades 2012-2015. 2011. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/161/publicacao/161\\_publicacao160320120652](http://www.mma.gov.br/estruturas/161/publicacao/161_publicacao160320120652)>.
- ANA. Agência Nacional das Águas. *HIDROWEB - Séries históricas de Estações*. 2019. Disponível em: <[http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes\\_historicas\\_ab](http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes_historicas_ab)>.
- ANA. Agência Nacional das Águas. *Sobre o SINRH*. 2019. Disponível em: <<http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/snirh-1/o-que-e>>.
- ANASTASIOU, E. et al. A multi-source data fusion approach to assess spatial-temporal variability and delineate homogeneous zones: A use case in a table grape vineyard in Greece. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 684, p. 155–163, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.324>>.
- ANGRIANI, P. et al. River management: The importance of the roles of the public sector and community in river preservation in Banjarmasin (A case study of the Kuin River, Banjarmasin, South Kalimantan – Indonesia). *Sustainable Cities and Society*, Elsevier, v. 43, n. February 2017, p. 11–20, 2018. ISSN 22106707. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.08.004>>.

- APHA. *American Public Health Association. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*. 22. ed. Washington, DC: American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012. 1496 p.
- ARAÚJO, R. S. et al. Water resource management: A comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 511, p. 815–828, 2015. ISSN 18791026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.098>>.
- ARMSTRONG, M.; PETTER, R.; PETTER, C. Why have so many tailings dams failed in recent years? *Resources Policy*, Elsevier Ltd, v. 63, n. May, p. 101412, 2019. ISSN 03014207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101412>>.
- ATEF, S. S. et al. Water conflict management and cooperation between Afghanistan and Pakistan. *Journal of Hydrology*, Elsevier, v. 570, n. January, p. 875–892, 2019. ISSN 00221694. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.075>>.
- AZZELLINO, A. et al. Groundwater diffuse pollution in functional urban areas: The need to define anthropogenic diffuse pollution background levels. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 656, p. 1207–1222, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.416>>.
- BAKEN, K. A. et al. Toxicological risk assessment and prioritization of drinking water relevant contaminants of emerging concern. *Environment International*, Elsevier, v. 118, n. February, p. 293–303, 2018. ISSN 18736750. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.05.006>>.
- BARBOSA, M. C.; MUSHTAQ, S.; ALAM, K. Integrated water resources management: Are river basin committees in Brazil enabling effective stakeholder interaction? *Environmental Science and Policy*, Elsevier, v. 76, n. June, p. 1–11, 2017. ISSN 18736416. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2017.06.002>>.
- BARNETT, V. *Environmental Statistics: Methods and application*. 2nd. ed. West Sussex UK: Wiley, 2004. 282 p.
- BEAUCHAMP, G.; AMADUCCI, A.; COOK, M. Caffeine Toxicity: A Brief Review and Update. *Clinical Pediatric Emergency Medicine*, Elsevier Inc., v. 18, n. 3, p. 197–202, 2017. ISSN 15582310. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cpem.2017.07.002>>.
- BENDZ, D. et al. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, n. 3, p. 195–204, 2005. ISSN 03043894.
- BERG, S. V. Seven elements affecting governance and performance in the water sector. *Utilities Policy*, Elsevier Ltd, v. 43, p. 4–13, 2016. ISSN 09571787. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jup.2016.04.013>>.
- BITTENCOURT, S. *Carga máxima de fósforo admissível ao reservatório Piraquara II, Região Metropolitana de Curitiba, uma aplicação do processo TDML*. 167 p. Tese (Tese de Doutorado em Ciência do Solo) — Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Universidade Federal do Paraná, 2003.

BLAIN, G. C. Teste de Mann-Kendall: A necessidade de considerar a interação entre correlação serial e tendência. *Acta Scientiarum - Agronomy*, v. 35, n. 4, p. 393–402, 2013. ISSN 16799275.

BODRUD-DOZA, M. et al. Delineation of trace metals contamination in groundwater using geostatistical techniques: A study on Dhaka City of Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier B.V., v. 9, 2019. ISSN 2352801X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.03.006>>.

BOGUNOVIC, I. et al. Mapping soil organic matter in the Baranja region (Croatia): Geological and anthropic forcing parameters. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 643, p. 335–345, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.193>>.

BOY-ROURA, M. et al. Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in groundwater: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain). *Science of the Total Environment*, The Authors, v. 612, p. 1387–1406, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.012>>.

BRASIL. Lei n 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1 da Lei n 8.001, de 13 de. 1997.

BRASIL. *Comitê Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água ediretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.* 2005. 58–63 p.

BRASIL. Lei n 12.651 de 25 de maio de 2012. Código Florestal Brasileiro - Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis ns 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis ns 4.771. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. RDC n 29. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes” e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, n. 107, 2012.

BROUWER, R.; SHEREMET, O. The economic value of river restoration. *Water Resources and Economics*, v. 17, p. 1–8, 2017. ISSN 22124284.

BUERGE, I. J. et al. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 4, p. 691–700, 2003. ISSN 0013936X.

BURNS, E. E. et al. Temporal and spatial variation in pharmaceutical concentrations in an urban river system. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 137, p. 72–85, 2018. ISSN 18792448. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.066>>.

BŘEZINOVA, T. D. et al. Occurrence and removal of ibuprofen and its metabolites in full-scale constructed wetlands treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 120, n. March, p. 1–5, 2018. ISSN 09258574.



- CANDAU, F.; DIENESCH, E. Pollution Haven and Corruption Paradise. *Journal of Environmental Economics and Management*, Elsevier Inc., v. 85, p. 171–192, 2017. ISSN 10960449. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeem.2017.05.005>>.
- CARACCILOLO, A. B.; TOPP, E.; GRENNI, P. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Elsevier B.V., v. 106, p. 25–36, 2015. ISSN 1873264X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>>.
- CARMO, F. F. F. do et al. Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, Associação Brasileira de Ciência Ecológica e Conservação, v. 15, n. 3, p. 145–151, 2017. ISSN 25300644. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002>>.
- CARUSO, G. D. The legacy of natural disasters: The intergenerational impact of 100 years of disasters in Latin America. *Journal of Development Economics*, Elsevier, v. 127, n. September 2015, p. 209–233, 2017. ISSN 03043878. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jdeveco.2017.03.007>>.
- CECCONET, D. et al. Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 3590–3603, 2017. ISSN 22133437. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.020>>.
- CLARVIS, M. H.; ALLAN, A.; HANNAH, D. M. Water, resilience and the law: From general concepts and governance design principles to actionable mechanisms. *Environmental Science and Policy*, Elsevier Ltd, v. 43, p. 98–110, 2014. ISSN 18736416. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2013.10.005>>.
- COLOMBO. *Plano de saneamento básico do município de Colombo PR*. [S.l.], 2012. 471 p.
- COMEC. Região metropolitana de Curitiba. *Revista da Região Metropolitana de Curitiba*, v. 2, p. 90, 2017. Disponível em: <[http://www.comec.pr.gov.br/arquivos/File-/RMC/Revista\\_fev\\_20](http://www.comec.pr.gov.br/arquivos/File-/RMC/Revista_fev_20)>.
- COSTA, D. et al. The nitrogen cycle in highly urbanized tropical regions and the effect of river–aquifer interactions: The case of Jakarta and the Ciliwung River. *Journal of Contaminant Hydrology*, Elsevier B.V., v. 192, p. 87–100, 2016. ISSN 18736009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.06.004>>.
- CRANE, M.; WATTS, C.; BOUCARD, T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, v. 367, n. 1, p. 23–41, 2006. ISSN 00489697.
- CROSSMAN, J. et al. Optimizing land management strategies for maximum improvements in lake dissolved oxygen concentrations. *Science of the Total Environment*, The Authors, v. 652, p. 382–397, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.160>>.

CURITIBA. *Prefeitura Municipal de Curitiba. Plano Municipal de Saneamento Básico Volume I. Panorama do Saneamento Básico de Curitiba*. Curitiba, 2017. 196 p.

CURITIBA. *Perfil da cidade de Curitiba*. 2019. Disponível em: <<https://www.curitiba-pr.gov.br/conteudo/perfil-da-cidade-de-curitiba/174>>.

DAFOUZ, R. et al. Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 615, p. 632–642, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.155>>.

Di Curzio, D.; RUSI, S.; SIGNANINI, P. Advanced redox zonation of the San Pedro Sula alluvial aquifer (Honduras) using data fusion and multivariate geostatistics. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 695, p. 133796, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133796>>.

DIGGLE, P. T.; RIBEIRO, P. J. *Model-based Geostatistics*. New York: Springer, 2007. 201 p.

DOBROVOLSKI, R. et al. Science and democracy must orientate Brazil's path to sustainability. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 16, n. 3, p. 121–124, 2018. ISSN 25300644.

DOBROVOLSKI, R.; RATTIS, L. Water collapse in Brazil: The danger of relying on what you neglect. *Natureza e Conservacao*, Associação Brasileira de Ciência Ecológica e Conservação, v. 13, n. 1, p. 80–83, 2015. ISSN 16790073. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ncon.2015.03.006>>.

DOLMAN, D. I. et al. Re-thinking socio-economic impact assessments of disasters: The 2015 flood in Rio Branco, Brazilian Amazon. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, Elsevier Ltd, v. 31, n. April, p. 212–219, 2018. ISSN 22124209. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijdr.2018.04.024>>.

ELIASSON, J. The rising pressure of global water shortages. *Nature*, v. 517, n. 7532, p. 6, 2015. ISSN 14764687.

ERIKSSON, M. et al. Challenges and Commonalities in Basin-wide Water Management. *Aquatic Procedia*, Elsevier B.V., v. 5, n. September 2014, p. 44–57, 2015. ISSN 2214241X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.10.007>>.

ESPINOZA, R. D. F. Desafios e avanços na governança das águas: apontamentos da literatura sobre a gestão descentralizada de recursos hídricos no Brasil. *Caderno Eletrônico de Ciências Sociais*, v. 1, n. 1, p. 121, 2017.

ESTEVES, F. D. A. *Fundamentos de Limnologia*. 3 ed.. ed. Belo Horizonte: Interciência, 2011. 826 p. ISSN 18657125. ISBN 978-85-7193-271-5.

FERGUSON, P. J. et al. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 458-460, p. 187–196, 2013. ISSN 00489697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.024>>.

- FISCHER, A. et al. Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. *Journal of Environmental Management*, Elsevier Ltd, v. 193, p. 360–372, 2017. ISSN 10958630. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.002>>.
- FUNES, I. et al. Agricultural soil organic carbon stocks in the north-eastern Iberian Peninsula: Drivers and spatial variability. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 668, p. 283–294, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.317>>.
- GALUS, M. et al. Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish. *Aquatic Toxicology*, Elsevier B.V., v. 132-133, p. 200–211, 2013. ISSN 0166445X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.021>>.
- GAMARRA, J. S. et al. Environmental Risk Assessment (ERA) of diclofenac and ibuprofen: A public health perspective. *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 120, p. 462–469, 2015. ISSN 18791298. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.020>>.
- GARG, T. et al. (Not so) gently down the stream: River pollution and health in Indonesia. *Journal of Environmental Economics and Management*, Elsevier Inc., v. 92, p. 35–53, 2018. ISSN 10960449. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeem.2018.08.011>>.
- GASPAR, S.; RAMOS, F. *Caffeine: Consumption and Health Effects*. 3. ed. Elsevier Ltd., 2015. 573–578 p. ISBN 9780123849533. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00099-4>>.
- GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015. ISSN 18764347.
- GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015. ISSN 20956339. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>>.
- GIRI, A. K. The genetic toxicology of paracetamol and aspirin: A review. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, v. 296, n. 3, p. 199–210, 1993. ISSN 01651110.
- GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, Elsevier, v. 6, n. December 2017, p. 169–180, 2018. ISSN 2352801X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>>.
- GOLDEN, D. et al. Report of htvo cases. *Oral Medicine*, v. 51, n. 4, p. 385–389, 1981.
- GRACIA-LOR, E. et al. Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 609, n. June, p. 1582–1588, 2017. ISSN 18791026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.258>>.

- GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, v. 111, p. 297–317, 2017. ISSN 18792448.
- GRENNI, P. et al. Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal*, Elsevier B.V., v. 107, p. 158–164, 2013. ISSN 0026265X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.06.008>>.
- GUTIÉRREZ, A. P. A. et al. Drought preparedness in Brazil. *Weather and Climate Extremes*, Elsevier, v. 3, p. 95–106, 2014. ISSN 22120947. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wace.2013.12.001>>.
- HADDAD, E. A.; TEIXEIRA, E. Economic impacts of natural disasters in megacities: The case of floods in São Paulo, Brazil. *Habitat International*, Elsevier Ltd, v. 45, n. P2, p. 106–113, 2015. ISSN 01973975. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.habitatint.2014.06.023>>.
- HAN, D.; CURRELL, M. J.; CAO, G. Deep challenges for China's war on water pollution. *Environmental Pollution*, Elsevier Ltd, v. 218, p. 1222–1233, 2016. ISSN 18736424. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.078>>.
- HAN, E. J.; LEE, D. S. Significance of metabolites in the environmental risk assessment of pharmaceuticals consumed by human. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 592, p. 600–607, 2017. ISSN 18791026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.044>>.
- HAN, L. et al. Urbanization strategy and environmental changes: An insight with relationship between population change and fine particulate pollution. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 642, p. 789–799, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.094>>.
- HARTMANN, J. et al. Risk governance of potential emerging risks to drinking water quality: Analysing current practices. *Environmental Science and Policy*, Elsevier, v. 84, n. February, p. 97–104, 2018. ISSN 18736416. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.02.015>>.
- HATORI, A.; SHIGEMATSU, A.; TSUYA, A. The metabolism of Aspirin in rats; localization, absorption, distribution and excretion. *European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, v. 9, n. 3, p. 205–214, 1984. ISSN 03787966.
- HEDGES PETH, M. L. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 437, p. 1–9, 2012. ISSN 00489697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.076>>.
- HOEKSTRA, A. Y.; HUNG, P. Q. Virtual water trade Value of Water. n. 11, p. 120, 2002. Disponível em: <<http://waterfootprint.org/media/downloads/Report11.pdf>>.
- HOUSE, W. A.; DENISON, F. H. Phosphorus dynamics in a lowland river. *Water Research*, v. 32, n. 6, p. 1819–1830, 1998. ISSN 00431354.



- HOYETT, Z. et al. A comparative evaluation of environmental risk assessment strategies for pharmaceuticals and personal care products. *Ocean and Coastal Management*, Elsevier Ltd, v. 127, p. 74–80, 2016. ISSN 09645691. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2016.04.013>>.
- HUANG, J. et al. How successful are the restoration efforts of China's lakes and reservoirs? *Environment International*, Elsevier, v. 123, n. October 2018, p. 96–103, 2019. ISSN 18736750. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11-.048>>.
- IBGE. *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. População nos censos demográficos, segundo os municípios das capitais 1872/2010*. 2019. Disponível em: <<https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=6>>.
- IBGE. *Tabela 552 Média de moradores por domicílio particular permanente por situação*. 2019. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/552>>.
- IBRAHIM, I. H. M. et al. Integrated catchment management for reducing pesticide levels in water: Engaging with stakeholders in East Anglia to tackle metaldehyde. *Science of the Total Environment*, The Authors, v. 656, p. 1436–1447, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.260>>.
- IDE, A. H. *Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio iguaçu e seus afluentes*. 119 p. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- IPARDES. *Projeção da população dos municípios do Paraná para o período 2018 a 2040*. [S.l.], 2018. 1–15 p.
- IPARDES. *Caderno Estatístico do Estado do Paraná*. Maio de 2019. 2019.
- ISIDORI, M. et al. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment*, v. 348, n. 1-3, p. 93–101, 2005. ISSN 00489697.
- IWAMURA, L. Y. et al. Proposta de Revitalização Paisagística de Cavas da Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba. *Paisagem e Ambiente*, n. 29, p. 41, 2015. ISSN 0104-6098.
- JARDIM, W. F. et al. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V., v. 84, p. 3–8, 2012. ISSN 13835866. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06-.020>>.
- JOLY, M. Corruption: The shortcut to disaster. *Sustainable Production and Consumption*, Elsevier B.V., v. 10, n. December 2016, p. 133–156, 2017. ISSN 23525509. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.spc.2016.09.005>>.
- KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, Elsevier B.V., v. 40, n. 1, p. 241–258, 2015. ISSN 18727077. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>>.

- KATIPOGLU-YAZAN, T. et al. Acute impact of erythromycin and tetracycline on the kinetics of nitrification and organic carbon removal in mixed microbial culture. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 144, p. 410–419, 2013. ISSN 18732976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.121>>.
- KATUKIZA, A. Y. et al. Sustainable sanitation technology options for urban slums. *Biotechnology Advances*, Elsevier Inc., v. 30, n. 5, p. 964–978, 2012. ISSN 07349750. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.007>>.
- KELMAN, J. Water Supply to the Two Largest Brazilian Metropolitan Regions. *Aquatic Procedia*, Elsevier B.V., v. 5, n. September 2014, p. 13–21, 2015. ISSN 2214241X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214241X15002825>>.
- KIDD, K. A. et al. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 104, n. 21, p. 8897–8901, 2007. ISSN 0027-8424.
- KNOLL, L.; BREUER, L.; BACH, M. Large scale prediction of groundwater nitrate concentrations from spatial data using machine learning. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 668, p. 1317–1327, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.045>>.
- KÖNIG, M. et al. Impact of untreated wastewater on a major European river evaluated with a combination of in vitro bioassays and chemical analysis. *Environmental Pollution*, v. 220, p. 1220–1230, 2017. ISSN 18736424.
- KOSJEK, T.; HEATH, E.; KRBAVČIČ, A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, v. 31, n. 5, p. 679–685, 2005. ISSN 18736750.
- KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 466-467, p. 421–438, 2014. ISSN 00489697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>>.
- KOUMAKI, E.; MAMAI, D.; NOUTSOPOULOS, C. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V., v. 323, p. 233–241, 2017. ISSN 18733336. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.026>>.
- KRAMER, R. et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 3, p. 657–667, 2016.
- KRIGE, D. G. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. *Journal of the Chemical, Metal and Mining Society of South Africa*, v. 52, n. 6, p. 119–139, 1951.
- KUMMU, M. et al. The world's road to water scarcity: Shortage and stress in the 20th century and pathways towards sustainability. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. November, p. 1–16, 2016. ISSN 20452322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep38495>>.

- KURISSERY, S. et al. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecological Indicators*, Elsevier Ltd, v. 23, p. 501–508, 2012. ISSN 1470160X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind-2012.05.001>>.
- LEAL, P. R. et al. Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 618, p. 621–634, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.095>>.
- LEITHOLD, J. et al. Quali-quantitative characterization of organic matter in urbanized drainage basins as a basis for the application of Water Resources Management Instruments. *Rbrh*, v. 22, n. 0, 2017.
- LERNER, D. N.; HOLT, A. How should we manage urban river corridors? *Procedia Environmental Sciences*, v. 13, n. 2011, p. 721–729, 2012. ISSN 18780296. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2012.01.065>>.
- LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, v. 187, p. 193–201, 2014. ISSN 02697491.
- LI, Y. et al. Analysis of trophic status and its influence factors of different water body types in Xixi National Wetland Park, China. *Procedia Environmental Sciences*, v. 2, n. 5, p. 768–780, 2010. ISSN 18780296. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.088>>.
- LIANG, W.; YANG, M. Urbanization, economic growth and environmental pollution: Evidence from China. *Sustainable Computing: Informatics and Systems*, Elsevier Inc., v. 21, p. 1–9, 2019. ISSN 22105379. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.suscom.2018.11.007>>.
- LIMA, J. F. de et al. Concentração e desigualdade na Região Metropolitana de Curitiba. *urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana*, v. 11, n. 0, p. 1–15, 2019.
- LIN, A. Y. C. et al. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V., v. 183, n. 1-3, p. 242–250, 2010. ISSN 03043894. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.017>>.
- LIN, A. Y. C.; REINHARD, M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 24, n. 6, p. 1303–1309, 2005. ISSN 07307268.
- LIU, J. et al. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 628-629, p. 1296–1307, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.161>>.
- LIU, Z. hua; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Urinary excretion rates of natural estrogens and androgens from humans, and their occurrence and fate in the environment: A review. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 407, n. 18, p. 4975–4985, 2009. ISSN 00489697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.06.001>>.



- LLOPIS-ALBERT, C.; PALACIOS-MARQUES, D.; SOTO-ACOSTA, P. Decision-making and stakeholders' constructive participation in environmental projects. *Journal of Business Research*, Elsevier Inc., v. 68, n. 7, p. 1641–1644, 2015. ISSN 01482963. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbusres.2015.02.010>>.
- LOEFFLER, W. *Aspectos da indústria paranaense : 1930 a 1970*. 189 p. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Programa de Pós-Graduação em História Econômica. Universidade de São Paulo, 2009.
- LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*, Elsevier Ltd, v. 96, p. 127–138, 2016. ISSN 18736750. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>>.
- LÓPEZ-SERNA, R.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). *Science of the Total Environment*, v. 440, p. 280–289, 2012. ISSN 00489697.
- LOVARELLI, D.; BACENETTI, J.; FIALA, M. A new tool for life cycle inventories of agricultural machinery operations. *Journal of Agricultural Engineering*, v. 47, n. 1, p. 40, 2016. ISSN 1974-7071.
- MATHERON, G. Principles of Geostatistics. *Economic Geology*, v. 58, p. 1246–1266, 1963.
- MATHEW, M. et al. Anatomy of an urban waterbody: A case study of Boston's muddy river. *Environmental Pollution*, Elsevier Ltd, v. 159, n. 8-9, p. 1996–2002, 2011. ISSN 02697491. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.018>>.
- MCKILLUP, S.; DYAR, M. D. *Geostatistics Explained An Introductory Guide for Earth Scientists*. Edinburgh: Cambridge, 2010. 414 p. ISBN 9780521763226.
- MERCURE, J. F. et al. System complexity and policy integration challenges: The Brazilian Energy- Water-Food Nexus. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 105, n. January, p. 230–243, 2019. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.045>>.
- MILLER, J. D.; HUTCHINS, M. The impacts of urbanisation and climate change on urban flooding and urban water quality: A review of the evidence concerning the United Kingdom. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, Elsevier, v. 12, n. June, p. 345–362, 2017. ISSN 22145818. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.06.006>>.
- Ministério do Meio Ambiente. *Plano Nacional de Recursos Hídricos. Águas para o futuro: cenários para 2020*. [S.l.: s.n.], 2006. 96 p. ISBN 8577380106.
- Ministério do Meio Ambiente. *Plano Nacional de Recursos Hídricos: Panorama e estado dos recursos hídricos do Brasil*. [S.l.: s.n.], 2006. 288 p. ISBN 8577380092.
- MIOLA, D. T. B. et al. Silent loss: Misapplication of an environmental law compromises conservation in a Brazilian biodiversity hotspot. *Perspectives in Ecology and Conservation*, Associação Brasileira de Ciência Ecológica e Conservação, v. 17, n. 2, p. 84–89, 2019. ISSN 25300644. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecon.2019.04.001>>.

- MIZUKAWA, A. *Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do Alto Iguaçu/PR*. 185 p. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) — Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2016.
- MIZUKAWA, A. et al. Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. *Rbrh*, v. 24, n. 0, 2019. ISSN 1414-381X.
- MONTERO, J. M.; MATEU, J. *Spatial and SpatioTemporal Geostatistical Modeling and Kriging*. [S.l.]: Wiley, 2015. 413 p. ISBN 9781118413180.
- NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 154, p. 350–357, 2016. ISSN 18791298. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>>.
- NASSEF, M. et al. Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 80, n. 9, p. 1095–1100, 2010. ISSN 00456535. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.073>>.
- NOGAROLLI, M. *Evolução Climática Do Estado Do Paraná: 1970 a 1999*. 153 p. Tese (Dissertação(Mestrado)) — Programa de Pós-Graduação em Geografia. Universidade Federal do Paraná, 2007.
- OAKS, J. L. et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, v. 427, n. 6975, p. 630–633, 2004. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/nature02317>>.
- OCDE. *Governança dos Recursos Hídricos no Brasil*. Paris: OECD Publishing, 2015. 307 p. ISBN 9789264238169.
- OECD. Princípios da OCDE para a Governança da Água. p. 24, 2015.
- OLIVEIRA, L. M.; MAILLARD, P.; PINTO, E. J. A. Application of a land cover pollution index to model non-point pollution sources in a Brazilian watershed. *Catena*, Elsevier B.V., v. 150, p. 124–132, 2017. ISSN 03418162. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.015>>.
- OLIVER, M. A.; WEBSTER, R. *Basic Steps in Geostatistics: The Variogram and Kriging*. London UK: Springer Briefs in Agriculture Springer, 2015. 106 p. ISBN 9783319158648.
- ONU. *Departamento das Nações Unidas para Assuntos Econômicos e Sociais (DESA) . World population prospects 2019 - Highlights*. 2019. Disponível em: <[https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019\\_Highlights](https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights)>.
- OROZCO, O. L.; ESCOBAR, Y. C.; ANGEL, M. Q. Estudio de tendencias de la precipitación mensual en la cuenca alta-media del río Cauca, Colombia. *DYNA (Colombia)*, v. 78, n. 169, p. 112–120, 2011. ISSN 00127353.
- OUYANG, W. et al. Watershed diffuse pollution dynamics and response to land development assessment with riverine sediments. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 659, p. 283–292, 2019. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.367>>.

PACIFICI, G. M.; ALLEGAERT, K. Clinical Pharmacology of Paracetamol in Neonates: A Review. *Current Therapeutic Research - Clinical and Experimental*, v. 77, p. 24–30, 2015. ISSN 18790313.

PAHL-WOSTL, C.; KRANZ, N. Water governance in times of change. *Environmental Science and Policy*, v. 13, n. 7, p. 567–570, 2010. ISSN 14629011.

PAILLER, S. Re-election incentives and deforestation cycles in the Brazilian Amazon. *Journal of Environmental Economics and Management*, Elsevier Inc., v. 88, p. 345–365, 2018. ISSN 10960449. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeem.2018.01.008>>.

PAN, B. et al. A review of ecological restoration techniques in fluvial rivers. *International Journal of Sediment Research*, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 110–119, 2016. ISSN 10016279. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.03.001>>.

PARANÁ. *Um pouco de história*. 2019. Disponível em: <<http://www.cultura.pr.gov.br/pagina-1.html>>.

PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, Elsevier, v. 237, n. February, p. 408–423, 2019. ISSN 10958630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>>.

PEREDA, O. et al. Immediate and legacy effects of urban pollution on river ecosystem functioning: A mesocosm experiment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier Inc., v. 169, n. October 2018, p. 960–970, 2019. ISSN 10902414. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.103>>.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, Elsevier Ltd, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2014. ISSN 18792448. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>>.

PINHAIS. *Plano de Habitação e Regularização Fundiária*. Pinhais, 2018.

PONTELLI, R. C. N. et al. Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade? *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 21, n. 3, p. 753–766, 2016. ISSN 1413-8123. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-81232016000300753&lng=p](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-81232016000300753&lng=p)>.

Prefeitura Municipal de Curitiba. Perfil Econômico da Regional Boa Vista. 2017.

PUTH, M. T.; NEUHÄUSER, M.; RUXTON, G. D. Effective use of Pearson's product-moment correlation coefficient. *Animal Behaviour*, v. 93, p. 183–189, 2014. ISSN 00033472.

RAKOTONDRABE, F. et al. Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroon): Multivariate Statistical Analysis approach. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 610-611, p. 831–844, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.080>>.

- RANGASAMY, B. et al. Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (*Danio rerio*) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen. *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 213, p. 423–433, 2018. ISSN 18791298. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.013>>.
- RASSIER, D. G.; EARNHART, D. Effects of environmental regulation on actual and expected profitability. *Ecological Economics*, Elsevier B.V., v. 112, p. 129–140, 2015. ISSN 09218009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolecon.2015.02.011>>.
- ROBBINS, P. The rotten institution: Corruption in natural resource management. *Political Geography*, v. 19, n. 4, p. 423–443, 2000. ISSN 09626298.
- RODRÍGUEZ-GIL, J. L. et al. Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 612, p. 1058–1071, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.066>>.
- SCHMITT, J. *Crime sem castigo : a efetividade da fiscalização ambiental para o controle do desmatamento ilegal na Amazônia*. 188 p. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Política e Gestão Ambiental. Universidade de Brasília, 2015.
- SHE, Y. et al. Is China's River Chief Policy effective? Evidence from a quasi-natural experiment in the Yangtze River Economic Belt, China. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 220, p. 919–930, 2019. ISSN 09596526. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.031>>.
- SIMEPAR. *Sistema Meteorológico do Paraná. Fevereiro/2019 com chuva acima da média na maior parte do estado*. 2019. Disponível em: <<http://www.simepar.br/prognozweb/simepar/post/10723>>.
- SISKA, P. P. et al. Predicting ordinary kriging errors caused by surface roughness and dissectivity. *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 30, n. 5, p. 601–612, 2005. ISSN 01979337.
- SORNALINGAM, K.; MCDONAGH, A.; ZHOU, J. L. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 550, p. 209–224, 2016. ISSN 18791026. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>>.
- SPERLING, M. von. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. 1. ed. New Delhi: DESA - UFMG, 2007. 306 p. ISBN 781843391616.
- STEIN, L. Y. Insights into the physiology of ammonia-oxidizing microorganisms. *Current Opinion in Chemical Biology*, Elsevier Ltd, v. 49, p. 9–15, 2019. ISSN 18790402. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.09.003>>.
- TAMANDARÉ, A. *Plano Local de Habitação de Interesse Social (PLHIS) 2016. Revisão Final*. Almirante Tamandaré, 2016. 125 p.
- TIWARI, B. et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 224, p. 1–12, 2017. ISSN 18732976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>>.



- TUNDISI, G.; TUNDISI, T. M. *Limnology*. 1. ed. Baton Rouge: CRC Press, 2011. 870 p. ISBN 9780203803950.
- TYLER, C. R.; JOBLING, S.; SUMPTER, J. P. Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Critical Review in Toxicology*, v. 4, n. 28, p. 319–61, 1998.
- VERBEECK, R. K.; WALLACE, S. M.; LOEWEN, G. R. Reduced elimination of ketoprofen in the elderly is not necessarily due to impaired glucuronidation. *British Journal of Clinical Pharmacology*, v. 17, n. 6, p. 783–784, 1984. ISSN 13652125.
- VIENO, N.; SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International*, Elsevier Ltd, v. 69, p. 28–39, 2014. ISSN 18736750. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>>.
- WACHOWICZ, C. *História do Paraná*. 9. ed. Curitiba: Imp. Oficial da UFPR, 2001. 359 p.
- WANG, X. X. et al. Is urban development an urban river killer? A case study of Yongding Diversion Channel in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, v. 26, n. 6, p. 1232–1237, 2014. ISSN 10010742. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60593-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60593-8)>.
- WANG, Y. et al. Good news for environmental self-regulation? Finding the right link. *Journal of Environmental Economics and Management*, Elsevier Inc., v. 94, p. 217–235, 2019. ISSN 10960449. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeem.2019.01.009>>.
- WANG, Y.; SHEN, N. Environmental regulation and environmental productivity: The case of China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 62, p. 758–766, 2016. ISSN 18790690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.048>>.
- WEBSTER, R.; OLIVER, M. A. *Geostatistics for Environmental Scientists (Statistics in Practice)*. [S.l.: s.n.], 2001. 300 p. ISBN 9780470028582.
- WEERASINGHE, V. P.; HANDAPANGODA, K. Surface water quality analysis of an urban lake; East Beira, Colombo, Sri Lanka. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, Elsevier, v. 12, n. March, p. 100249, 2019. ISSN 22151532. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100249>>.
- WETZEL, R. G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3. ed. Londres: Academic Press, 2001. 1004 p. ISBN 978-0-12-744760-5.
- WHITMAN, W. B. Bacteria and the Fate of Estrogen in the Environment. *Cell Chemical Biology*, Elsevier Ltd, v. 24, n. 6, p. 652–653, 2017. ISSN 24519448. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chembiol.2017.05.028>>.
- WIJESIRI, B.; DEILAMI, K.; GOONETILLEKE, A. Evaluating the relationship between temporal changes in land use and resulting water quality. *Environmental Pollution*, Elsevier Ltd, v. 234, p. 480–486, 2018. ISSN 18736424. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.096>>.

- WILLIAMS, A.; DUPUY, K. Deciding over nature: Corruption and environmental impact assessments. *Environmental Impact Assessment Review*, Elsevier, v. 65, n. May, p. 118–124, 2017. ISSN 01959255. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eiar.2017.05.002>>.
- WOODHOUSE, P.; MULLER, M. Water Governance—An Historical Perspective on Current Debates. *World Development*, Elsevier Ltd, v. 92, p. 225–241, 2017. ISSN 18735991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.worlddev.2016.11.014>>.
- WORSFOLD, P.; MCKELVIE, I.; MONBET, P. Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier Ltd, v. 918, p. 8–20, 2016. ISSN 18734324. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2016.02.047>>.
- WU, R.; GENG, Y.; LIU, W. Trends of natural resource footprints in the BRIC (Brazil, Russia, India and China) countries. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 142, p. 775–782, 2017. ISSN 09596526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.130>>.
- WU, W. et al. Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility. *Science of the Total Environment*, Elsevier B.V., v. 630, p. 53–61, 2018. ISSN 18791026. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.183>>.
- XIA, L.; ZHENG, L.; ZHOU, J. L. Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 182, p. 416–425, 2017. ISSN 18791298. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.054>>.
- XU, N. et al. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective. *Environmental Pollution*, Elsevier Ltd, v. 165, p. 215–224, 2012. ISSN 02697491. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.025>>.
- YU, C. P.; DEEB, R. A.; CHU, K. H. Microbial degradation of steroidal estrogens. *Chemosphere*, Elsevier Ltd, v. 91, n. 9, p. 1225–1235, 2013. ISSN 00456535. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.112>>.
- ZHANG, W. et al. Does food demand and rapid urbanization growth accelerate regional nitrogen inputs? *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 112, p. 1401–1409, 2016. ISSN 09596526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.046>>.



## Apêndices

## A Script Python - HPLP4QGis

### Listing A.1 – Hue-Pixel Likeness of Parameters for QGis

---

```

%%/%
import PIL
import pandas as pd
import colorsys
import os

def CreateCoordList():
    ### Retorna uma lista de listas da seguinte forma
    [string 'NOME_DO_PONTO', int coordx, int coordy]
    ### que significarao a localizacao dos pixels a serem
    ### estudados. Nao possui entrada.
    userInput = []
    coord = (0,0)
    count = 1
    temp2 = open('temp2.txt', 'w',1)
    while coord != int('0'):
        nome = str(input('Qual_o_nome_do_ponto_que
vc_quer_guardar?_'))
        if nome.isnumeric():
            nome = 'P' + nome
        if nome == '':
            %break
        coordx = int(input('Qual_a_coordenada_X_do_pixel_n' +
str(count) + '_?_n_caso_queira,_digite_00_e_de_enter
para_terminar:_'))
        if coordx == int('00'):
            %break
        coordy = int(input('Qual_a_coordenada_Y_do_pixel_n' +
+ str(count) + '_?_n_caso_queira,_digite_00_e_de_enter
para_terminar:_'))
        if coordy == int('00'):
            break
        count += 1
        coord = [nome, coordx, coordy]
    for elem in userInput:
        %if coordx == elem[1] and coordy == elem[2]:
        print( '''\n ***** Essa coordenada ja existe

```

```
com outro nome: ''' + str(elem[0]) + '''
```

```
Tente novamente ***** '''
```

```
coord = 'ERROR'
```

```
userInput.append(coord)
```

```
for elem in userInput:
```

```
temp2.write('\n')
```

```
if elem == 'ERROR':
```

```
userInput.remove(elem)
```

```
for s in elem:
```

```
temp2.write(str(s)+'_')
```

```
return userInput
```

```
def catchH(listacoord, nomeImageFile):
```

```
### Retorna uma lista com os valores float da
```

```
Hue dos pixels indexada da
```

```
### mesma maneira que a lista base
```

```
### das coordenadas. Entra-se com a lista de listas  
de coordenadas x,y.
```

```
imagetest = PIL.Image.open(str(nomeImageFile) +  
' .png', 'r')
```

```
pixel = imagetest.load()
```

```
width, height = imagetest.size
```

```
listaH = []
```

```
print(width, height)
```

```
for l in listacoord:
```

```
print(l)
```

```
if l[0] > width:
```

```
l[0] = width-1
```

```
elif l[1] > height:
```

```
l[1] = height-1
```

```
print(l)
```

```
for elem in listacoord:
```

```
x = int(elem[0])
```

```
y = int(elem[1])
```

```
h, s, v = colorsys.rgb_to_hsv((pixel[x,y][0]),
```

```
(pixel[x,y][1]), (pixel[x,y][2]))
```

```
h = h*360
```

```
listaH.append(h)
```

```
return listaH
```

```
temp = open('temp.txt', 'w', 1)
```

```
nomefilec = str(input('Qual e o arquivo
```

```
que contem as coordenadas dos seus pixels? \n
```

```
caso nao haja um arquivo ja realizado, digite
```

```
'C' para criar um novo: \n'''))
```

```

#COLETA A LISTA RECEM CRIADA E A SALVA EM UM ARQUIVO.
#CASO O USUARIO NAO QUEIRA SALVAR UM NOVO ARQUIVO
#CRIAR UM ARQUIVO TEMPORARIO COM OS DADOS PARA SER UTILIZADO NA LEITURA
if nomefilec in ['c', 'C']:
    userInput = CreateCoordList()
    nomefilec = str(input('Qual sera o nome do novo arquivo? '))
    newfile = open(str(nomefilec) + '.txt', 'w', 1)
    for elem in userInput:
        temp.write(str(elem))
        newfile.write(str(elem))
    saver = input('Voce quer salvar essas novas coordenadas de pixel? S ou N')
    if saver == 's' or saver == 'S':
        print('\n A lista de coordenadas separadas em listas sao:
        \n''' + str(userInput) + '''
        Essa lista foi salva no arquivo ''' + str(nomefilec) + '''.txt
        ... ''')
        newfile = open(str(nomefilec) + '.txt', 'w', 1)
        for elem in userInput:
            newfile.write(str(elem))
        print('\n Salvo')
        listacoord = pd.read_csv(str(nomefilec) + '.txt', delimiter = ",")
    else:
        nomefilec = 'temp'
        if nomefilec.endswith('.txt'):
            nomefilec = nomefilec[:-4]
        CONFERE SE A PESSOA COLOCOU O NOME DE UM ARQUIVO .TXT
        EXISTENTE – nao deixa prosseguir a analise enquanto nao
        for liberado um arquivo valido – Nao ha retorno para a
        criacao de novo arquivo. Reset necessario apos segunda tentativa.
        while os.path.exists(str(nomefilec) + '.txt') == False:
            print('ARQUIVO_ ' + str(nomefilec) + '.txt
            NAO_EXISTENTE. _TENTE_NOVAMENTE_ _\n**NAO_DIGITE_A_EXTENSAO
            \n**O_ARQUIVO_DEVE_ESTAR_NA_MESMA_PASTA_QUE_O_PROGRAMA')
            nomefilec = str(input('\n DIGITE_AQUI_O_NOME_DO_ARQUIVO: '))
            listacoord = pd.read_csv(str(nomefilec) + '.txt', delimiter = ",")

#COLETA E CONFIRMA EXISTENCIA DO .PNG QUE SERA USADO NA
ANALISE – nao deixa prosseguir a analise enquanto nao for
liberado um arquivo valido
nomefilei = str(input('Qual o nome
do arquivo da IMAGEM que voce gostaria de analisar? \n lemb
rando que este deve estar em formato .png _ sem a extensao'))
if nomefilei.endswith('.png'):
    nomefilei = nomefilei[:-4]

```

```

while os.path.exists(str(nomefilei) + '.png') == False:
    nomefilei = str(input('ARQUIVO_INVALIDO_-
Qual_o_nome_do_arquivo_da_IMAGEM_que_voce_gostaria
%de_analisar?\n_lembrando_que_este_deve_estar_em_formato
.png_-_sem_a_extensao'))

```

*#COLETA E ADAPTA OS VALORES PRESENTES NO ARQUIVO .TXT  
ENTREGUE NA PRIMEIRA PERGUNTA*

```

newlist = []
for l in userInput:
    temptemp = []
    for i in l:
        temptemp.append(i)
    newlist.append(temptemp)
for elem in newlist:
    temp.write(str(elem))

```

*listforf = []*  
*%if saver in ['c', 'C']: #PROCESSAMENTO DA*  
*LISTA RECEM-CRIADA, TRANSFORMACAO DAS STRINGS*  
*EM LISTAS*

```

transferlistacoord = []
tempstr = ''
count = 0
count2 = 0
while count2 < len(listacoord):
    tempstr = listacoord.iloc[:, count2].values
    tempstr = list(tempstr,)
    for elem in tempstr:
        elem.split(',')
    transferlistacoord.append(elem)
    count2 +=1
    totallist = []
    substring = ''
    for elem in transferlistacoord:
        elem = elem.split(',')
        totallist.append(elem)
    for l in totallist:
        tlist = []
        for s in l:
            if s.isalnum() or s.isalpha():
                tlist.append(str(s))
            elif s.isnumeric():
                tlist.append(int(s))
        listforf.append(tlist)
    else:
        for elem in newlist:

```

```
lsjack = [elem[1], elem[2]]
listforf.append(lsjack)
```

MANDA OS DADOS PARA A FUNCAO DE H E OS PRINTA

```
listaH = catchH(listforf, nomefilei)
countH = 0
f = open('output-previoH.txt', 'w', 1)
f.write(""" RESULTADO PARA OS hues DE CADA PIXEL NAS COORDENADAS:
\n \n IMAGEM: """ + str(nomefilei) + """.png \n \n
____ \n \n""")
```

*#GRAVA OS VALORES DE OUTPUT-PREVIOH E OS MOSTRA NO PROMPT*

```
while countH < len(listaH):
    print('No_ponto_' + str(listforf[countH]) + '_o_valor
da_HUE_foi_de:_ ' + str(listaH[countH]) + '\n')
    f.write('No_ponto_' + str(listforf[countH]) + '_o_valor
da_HUE_foi_de:_ ' + str(listaH[countH]) + '\n')
    countH += 1
```

```
hmax = 239.5
```

```
hmin = 6.4
```

```
parname = str(input('Qual_o_parametro_que_foi
geoestatisticamente_distribuido_nesta_%imagem?\n
ex._"Nitrogenio_Amoniacal_(mg/L)_' ))
legmin = float(input('Qual_e_o_MENOR_valor_da
legenda?_'))
legmax = float(input('Qual_e_o_MAIOR_valor_da
legenda?_'))
```

```
difleg = legmax-legmin
```

```
valstep = difleg/233.1
```

```
listvalores = []
```

```
for elem in listaH:
    tempval2 = legmax - ((elem-6.4)*valstep)
    listvalores.append(tempval2)
```

```
tempcount = 0
```

```
print('Os_valores_reais_do_parametro_' +
str(parname) + '_para_os_pontos_foram:_\n')
for elem in listvalores:
    print('O_valor_de_' + str(parname) +
'_nas_coordenadas_' + str(listforf[tempcount][0])
+ 'px_x_' + str(listforf[tempcount][1]) +
```



---

```

'px_e_de_' + str(elem) + '\n\n')
tempcount += 1

finalsaver = str(input('Voce_gostaria_de_salvar
estes_valores?_S_ou_N_\n'))

%if finalsaver in ['S','s']:
tempcount2 = 0
finalfilename = str(input('Qual_o_nome
do_arquivo_que_voce_gostaria_de_salvar_estes
dados?_'))
finalfile = open(finalfilename + '.txt', 'w', 1)
finalfile.write(""" ANALISE GRAFICA DA
DISTRIBUICAO GEOESTATISTICA DE """ +
str(parname) + """
_____
_____
_____

Arquivo de coordenadas: """ + str(nomefilec) + """.txt
Arquivo de imagem: """ + str(nomefilei) + '.png_\n_\n')
for elem in listvalores:
finalfile.write('O_valor_de_' +
str(parname) + '_nas_coordenadas_' + str(listforf
[tempcount2][0]) + 'px_x_' +
str(listforf[tempcount2][1]) + 'px_e_de_' +
str(elem) + '\n')
tempcount2 += 1
finalfile.write('Para_facilitar_as_listas
produzidas_com_estes_resultados_foram_tbm_importadas_para_o
arquivo_=' + str(finalfilename) + 'list.txt_para_facil
acesso_em_outra_aplicacao')
ffilelist = open(str(finalfilename) + 'list.txt', 'w', 1)
ffilelist.write(str(listvalores))

print('\n_Analise_terminada.')

```

---